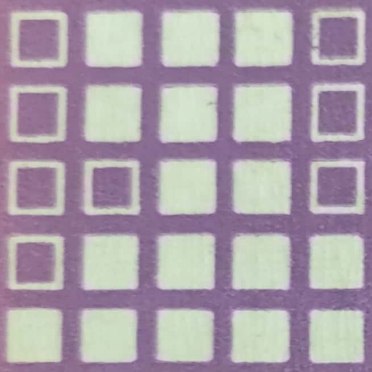
REOLOGIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



REOLOGIA STĂRII LICHIDE

R.Z. TUDOSE
T. VOLINTIRU
N. ASANDEI
MARIA LUNGU
ECATERINA MERICA
GH. IVAN

Scanned with OKEN Scanner

RADU Z. TUDOSE
TĂNASE VOLINTIRU
NICOLAE ASANDEI

MARIA LUNGU
ECATERINA MERICĂ
GHEORGHE IVAN

REOLOGIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

REOLOGIA STĂRII LICHIDE

volumul II

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Elaborînd lucrarea „Reologia compușilor macromoleculari", autorii și-au propus să sistematizeze volumul amplu de informații existente în literatura de specialitate, redînd succint rezultatele experimentale revelatoare, asamblînd dezvoltările teoretice într-o prezentare, pe cît posibil, unitară.

Lucrarea este organizată în trei volume dintre care primul, apărut în anul 1982, cuprinde noțiunile de bază ale reologiei, clasificarea comportărilor reologice, modele matematice iar în încheiere — cîteva aplicații în domeniul curgerii izoterme și neizoterme.

Volumul de față, al doilea, tratează reologia stărilor lichide specifice compușilor macromoleculari: soluții și topituri de polimeri, emulsii, suspensii și latexuri. Latexurile ar putea fi încadrate la emulsii dacă polimerul ce formează particulele este considerat un lichid de foarte mare viscozitate; dacă însă considerăm polimerul ca un solid (viscozitatea foarte mare face ca particula să nu sufere, practic, deformări la mărimile uzuale ale solicitărilor aplicate), latexurile ar trebui discutate în cadrul mai general, al suspensiilor. Și într-un caz și în celălalt, latexurile au o poziție particulară pentru faptul că totdeauna mediul continuu este apa (sau o soluție apoasă). Marea importanță tehnică-economică a latexurilor, locul aparte pe care îl ocupă în literatura de specialitate, fac necesară și oportună tratarea lor într-un capitol de-sine-stătător.

Ultimul volum al lucrării, al treilea, se va referi la starea solidă a polimerilor tratînd reologia elastomerilor, materialelor plastice, fibrelor artificiale și sintetice.

Scanned with OKEN Scanner

Contribuția autorilor la elaborarea lucrării s-a realizat astfel:

Radu Z. Tudose	*capitolele 1—8*
Tănase Volintiru	*capitolul 14*
Nicolae Asandei	*capitolele 15 și 16*
Maria Lungu	*capitolele 9 și 10*
Ecaterina Merică	*capitolele 11 și 12*
Gheorghe Ivan	*capitolul 13*

În condițiile dezvoltării industriei polimerilor ca un domeniu de vîrf al industriei chimice, apreciem că lucrarea de față vine în sprijinul tuturor celor care, în industrie, învățămînt și cercetare au preocupări legate de știința și tehnologia polimerilor.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

9. REOLOGIA SOLUȚIILOR DE POLIMERI 9
9.1. Introducere 9
9.2. Viscozitatea soluțiilor diluate de polimeri 10
9.2.1. Teorii asupra viscozității soluțiilor diluate de polimeri 11
9.2.2. Factorii care influențează comportarea reologică a soluțiilor diluate 18
9.2.2.1. Influența masei molare și a polidispersității polimerului asupra viscozității 18
9.2.2.2. Dependența viscozității de concentrație 22
9.2.2.3. Influența naturii solventului 26
9.2.3. Efectul forfecării asupra viscozității soluțiilor diluate de polimeri .. 29
9.2.4. Relații viscozitate-temperatură pentru soluții diluate de polimeri .. 35
9.3. Viscozitatea soluțiilor concentrate de polimeri 40
9.3.1. Teorii asupra viscozității soluțiilor concentrate de polimeri. Conformația polimerilor în soluții concentrate 40
9.3.2. Dependența viscozității de masa molară a polimerului 43
9.3.3. Dependența viscozității soluțiilor concentrate de polimeri de concentrație 47
9.3.4. Influența naturii solventului 52
9.3.5. Efectul forfecării asupra viscozității soluțiilor concentrate de polimeri 55
9.3.5.1. Curbele de curgere ale soluțiilor concentrate 55
9.3.5.2. Variația viscozității cu tensiunea și cu gradientul de forfecare 57
9.3.6. Dependența viscozității soluțiilor concentrate de temperatură 62
9.4. Proprietățile vîscoelastice ale soluțiilor de polimeri 63
9.4.1. Vîscoelasticitatea soluțiilor diluate și concentrate de polimeri 64
9.4.1.1. Proprietățile vîscoelastice ale soluțiilor diluate 65
9.4.1.2. Proprietățile vîscoelastice ale soluțiilor concentrate 72
9.4.2. Eforturi normale. Relația între eforturile normale și eforturile tangențiale în soluțiile de polimeri 76
Bibliografie 80
10. REOLOGIA TOPITURILOR DE POLIMERI 83
10.1. Introducere 83
10.2. Comportarea reologică a topiturilor de polimeri 84
10.2.1. Dependența viscozității topiturilor de masa molară a polimerilor .. 84
10.2.2. Dependența de temperatură a vîscozității topiturilor de polimeri .. 89

Scanned with OKEN Scanner

10.2.3. Influența presiunii hidrostatice asupra viscozității topiturilor 92
10.2.4. Dependența viscozității topiturilor de tensiunea și de viteza de forfecare 93
10.3. Proprietățile vîscoelastice ale topiturilor de polimeri 99
10.3.1. Caracteristicile dinamice ale topiturilor de polimeri 100
10.3.2. Spectrul de relaxare a efortului în polimerii topiți 103
10.3.3. Corelația între proprietățile dinamice și de curgere staționară a topiturilor de polimeri 107
10.3.4. Eforturi normale în topiturile de polimeri. Corelația între eforturile normale și cele tangențiale 109
Bibliografie 113
11. REOLOGIA EMULSIILOR 115
11.1. Definirea emulsiilor. Proprietăți 115
11.2. Viscozitatea emulsiei. Factorii care influențează viscozitatea 118
11.2.1. Influența concentrației fazei disperse 120
11.2.2. Influența viscozității fazei interne 125
11.2.3. Influența mărimii și distribuției particulelor 128
11.2.4. Influența emulgatorului 135
11.2.5. Efecte electrovîscoase în reologia emulsiilor 145
11.3. Curgerea și cinetica agregării globulelor 147
Bibliografie 156
12. REOLOGIA SUSPENSIILOR 159
12.1. Definirea suspensiilor. Proprietăți 159
12.1.1. Proprietăți fizice intrinsece 160
12.1.2. Proprietăți fizice extrinsece 161
12.2. Caracteristicile reologice ale suspensiilor 162
12.3. Viscozitatea suspensiilor de particule sferice 166
12.3.1. Viscozitatea suspensiilor de particule sferice în medii newtoniene .. 166
12.3.1.1. Influența concentrației fazei disperse 166
12.3.1.2. Influența efectelor mecanice și hidrodinamice 171
12.3.1.3. Influența vitezei de forfecare (deformare) 175
12.3.1.4. Influența mărimii particulelor și a distribuției acestora .. 177
12.3.1.5. Influența mediului de dispersie 184
12.3.2. Proprietățile reologice ale suspensiilor de sfere în medii nenewtoniene 185
12.4. Suspensii de particule nesferice-proprietăți reologice 191
12.5. Interpretarea cinetică a curgerii nenewtoniene a suspensiilor 197
12.6. Efecte electrovîscoase în reologia suspensiilor 201
12.7. Comportarea reologică a suspensiilor floculate. Tixotropia suspensiilor .. 209
12.8. Efecte specifice în reologia suspensiilor 213
Bibliografie 218
13. REOLOGIA LATEXURILOR 223
13.1. Introducere 223
13.2. Structura și proprietățile latexurilor 225
13.3. Comportarea reologică a latexurilor 229
13.3.1. Influența forfecării 233
13.3.2. Influența concentrației 241
13.3.3. Influența mărimii particulelor și a distribuției particulelor după mărime. Forma particulelor 245
13.3.4. Influența polimerului 248
13.3.5. Influența straturilor interfaciale 251
13.3.6. Influența viscozității fazei continue 254

Scanned with OKEN Scanner

13.3.7. Efectul electroliților și pH-ului. Efectul electroviscos 258
13.3.8. Efectul temperaturii și presiunii 263
13.3.9. Efectele de timp 265
13.4. Comportarea reologică a amestecurilor de latexuri 268
13.5. Influența comportării reologice a latexurilor asupra unor procese industriale 269
13.5.1. Polimerizarea în emulsie 270
13.5.2. Fabricarea latexurilor 274
13.5.3. Fabricarea produselor din latex 279
13.5.4. Acoperirea suprafețelor 285
13.5.5. Impregnarea structurilor fibroase 286
Bibliografie 289

Scanned with OKEN Scanner

9

REOLOGIA SOLUȚIILOR DE POLIMERI

9.1. INTRODUCERE

Soluțiile de polimeri sînt sisteme formate dintr-un component macromolecular și unul cu molecule mici, dispersate la nivel molecular. Masa moleculară mare a polimerului face ca deplasarea (difuzia) în solvent a macromoleculelor să fie foarte lentă și atingerea echilibrului de amestecare se realizează într-un timp îndelungat. De aceea tranziția de la sistemul bifazic polimer-solvent la o soluție omogenă este un proces de durată.

Interacțiunea polimerilor cu lichidele cu moleculă mică conduce la procese de umflare care sînt sau nu urmate de dizolvare, ambele procese prezentînd interes practic atît în sinteza și prelucrarea polimerilor cît și în utilizarea lor.

Soluțiile compușilor macromoleculari servesc pentru obținerea de fibre sintetice, filme, lacuri, vopsele, adezivi și cunoașterea proprietăților și a comportării lor în curgere se impune ca o necesitate. Trebuie amintită, însă, și importanța deosebită a studiului soluțiilor de polimeri în scopul elucidării particularităților structurale ale macromoleculelor, legate de forma și dimensiunile lanțurilor macromoleculare și ale ramificațiilor, de determinarea maselor moleculare medii și a distribuției acestora etc.

Datorită diferenței între dimensiunile moleculelor solventului și solvitului, deci și între mobilitatea lor, soluțiile de polimeri au unele caracteristici deosebite față de soluțiile compușilor micromoleculari [40, 57]. Astfel, dizolvarea polimerilor este precedată de un proces de umflare, care constă în pătrunderea moleculelor de solvent, cu mobilitatea mai mare, în faza polimerului, mai întîi în spațiile dintre elementele de structură supramoleculară (umflare interfasciculară) și apoi în

Scanned with OKEN Scanner

interiorul acestor elemente (umflare intrafasciculară). Ca urmare macromoleculele se distanţează, difuzînd în solvent cu viteză mică, pînă la uniformizarea concentraţiei. Umflarea poate fi *nelimitată*, conducînd spontan la dizolvare sau *limitată*, rămînînd la stadiul de pătrundere a solventului în polimer, lanţurile macromoleculare neseparîndu-se complet şi rezultînd două faze în echilibru: soluţie de compus micromolecular în polimer şi soluţie diluată de polimer sau solvent pur. Umflarea este limitată sau nelimitată la polimerii liniari, după cum sînt mai puternice interacţiunile polimer-polimer sau polimer-solvent, pe cînd la polimerii ramificaţi umflarea este numai limitată [57, 75].

Difuzia lentă a macromoleculelor în soluţie, precum şi faptul că cle nu trec prin membrane semipermeabile constituie, de asemenea, trăsături specifice soluţiilor de polimeri.

Soluţiile de polimeri au viscozitate mare faţă de soluţiile micromoleculare, iar dependenţa viscozităţii de masa molară şi de concentraţie în principal, precum şi de alţi factori a determinat un număr mare de cercetări privind caracteristicile de curgere ale soluţiilor polimere în strînsă legătură cu structura lor.

Datorită numărului mare de factori care influenţează umflarea şi dizolvarea polimerilor [57]: natura polimerului şi solventului, flexibilitatea catenelor macromoleculare, masa moleculară şi compoziţia chimică a polimerului, cristalinitatea, reticularea, temperatura, este dificil de stabilit legi generale de comportare a soluţiilor de polimeri şi de precizat efectul fiecăruia din aceşti factori asupra dizolvării unui grup mare de polimeri şi a soluţiilor acestora.

9.2. VISCOZITATEA SOLUŢIILOR DILUATE DE POLIMERI

Studiul sistemelor polimer-solvent a arătat că starea multor soluţii de polimeri devine, după un timp oarecare, staţionară şi independentă de procedeul prin care s-a obţinut soluţia. Astfel s-a stabilit că în majoritatea soluţiilor diluate de polimeri cu macromolecule liniare, acestea din urmă sînt distribuite discret în faza continuă de solvent, sistemele fiind la echilibru şi supunîndu-se legilor termodinamicii. În aceste condiţii s-a putut elucida mecanismul dizolvării polimerilor şi al comportării soluţiilor lor [7, 57, 61, 64].

Viscozitatea soluţiilor de compuşi macromoleculari are valori foarte mari în comparaţie cu soluţiile substanţelor micromoleculare şi coloidale de aceeaşi concentraţie. Numai soluţiile foarte diluate de polimeri pot fi considerate că respectă legea reologică a lui Newton şi legea Poiseuille,

deoarece s-a observat, de exemplu, că în soluțiile de cauciuc anomaliile de viscozitate apar la concentrații de 0,05% [73].

Viscozitatea soluției chiar foarte diluate a unui polimer cu masa moleculară mare poate atinge valori de 10—20 de ori mai mare decît a solventului. De asemenea, variația viscozității soluțiilor de polimeri cu concentrația nu corespunde dependenței liniare propuse de Einstein pentru cazul unor soluții diluate sau suspensii de particule sferice de dimensiuni mari față de mărimea moleculelor solventului, ci reprezintă o creștere după o curbă ce se depărtează de axa concentrației.

În mod obișnuit se consideră diluate soluțiile de polimeri ce conțin pînă la 1 g de polimer la 100 ml soluție, concentrație la care, în cazul soluțiilor de substanțe micromoleculare, moleculele solvite nu mai interacționează între ele. În soluțiile polimere, însă, datorită dimensiunilor mari ale macromoleculelor, sînt necesare diluții mult mai mari, pentru a realiza o separare completă a lor, știindu-se că moleculele polimere interacționează, formînd asociații chiar în soluții ce conțin sub 0,5 g la 100 ml. De aceea, în studiul proprietăților substanțelor macromoleculare, datele de viscozitate trebuie întotdeauna extrapolate la diluție infinită [57].

Multă vreme s-a dat o interpretare eronată viscozității mari a soluțiilor de polimeri, bazată pe fenomenul de solvatare a macromoleculelor din soluție. S-a demonstrat, însă, că solvatarea este neînsemnată și numai o cantitate redusă de solvent interacționează cu polimerul dizolvat.

În prezent, explicația naturii viscozității soluțiilor diluate de polimeri se bazează pe analiza proprietăților hidrodinamice legate de mișcarea macromoleculelor de diferite forme și de prezența asociațiilor de macromolecule în soluție.

9.2.1. TEORII ASUPRA VISCOZITĂȚII SOLUȚIILOR DILUATE DE POLIMERI

Tratarea soluțiilor de polimeri ca suspensii de particule sferice imersate într-un solvent este improprie, deoarece raportul dintre dimensiunile moleculelor solventului și cele ale macromoleculelor din soluție diferă considerabil de raportul între mărimea moleculelor solventului și mărimea particulelor solide dintr-o suspensie. De asemenea, macromoleculele flexibile sub formă de ghemuri nu pot fi asemuite cu particulele rigide pentru care s-au putut aplica relațiile valabile pentru suspensiile de solide în lichide [18, 26, 53, 62].

Scanned with OKEN Scanner

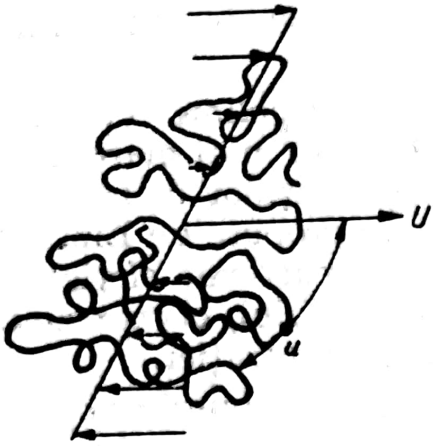


Fig. 9.1. Rotația unei catene în jurul centrului ei de masă, sub acțiunea unui domeniu de forfecare.

Una din aprecierile cantitative interesante asupra viscozității soluțiilor diluate de polimeri aparține lui Debye [39], care pornește de la ipoteza existenței unei macromolecule izolate într-un domeniu de forfecare simplă (figura 9.1), cu următoarele presupuneri simplificatoare: — macromolecula este un ghem perfect permeabil, în care unitățile monomere individuale nu interacționează între ele și nu influențează mișcarea lichidului; — inerția monomerului este neglijată; — la deplasarea unei unități monomere față de solvent apare o întîrziere datorită frecării, proporțională cu viteza relativă.

Viteza fluidului față de centrul de masă al macromoleculei, în care se ia și originea sistemului de coordonate, este dată de vectorul $U = (\dot{\gamma} x_2, 0, 0)$. La deplasarea fluidului, centrul de greutate al macromoleculei va suferi o translație, însă curgerea în punctele mai depărtate de acest centru va crea un moment determinînd rotația macromoleculei cu o viteză unghiulară $\omega = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$.

Viteza relativă a segmentului de catenă de coordonate (x_1, x_2) față de centrul de greutate este $u = (\omega x_2, -\omega x_1, 0)$, astfel încît viteza relativă de deplasare a acestui segment față de solvent are expresia:

$$u = U - u = \frac{1}{2}\dot{\gamma}\,(x_2, -x_1, 0) \tag{9.1}$$

Forța de frînare F datorată fiecărui mer va fi:

$$F = \zeta(U - u), \tag{9.2}$$

iar energia disipată ε corespunzătoare acestei forțe de frecare:

$$\varepsilon = F \cdot (U - u) = \frac{1}{4}\zeta\dot{\gamma}^2(x_1^2 + x_2^2) \tag{9.3}$$

în care: ζ este coeficientul de frecare al unei verigi monomere.

În cazul unui lanț macromolecular liber articulat, disiparea totală a energiei ε_t se calculează ca sumă pentru toate cele N verigi ale lanțului:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{4}\zeta\dot{\gamma}^2 \sum_{i=1}^{N} (x_1^2 + x_2^2)_i \tag{9.4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se definește o rază efectivă R_e a macromoleculei:

$$R_e^2 = \frac{5}{2N} \sum_{i=1}^{N} (x_1^2 + x_2^2)_i \tag{9.5}$$

Prin analogie cu expresia disipării energiei într-un fluid vîscos omogen în forfecare simplă, creșterea viscozității datorită prezenței macromoleculelor se poate calcula cu relația:

$$\eta = \Phi/\dot{\gamma}^2 \tag{9.6}$$

unde $\Phi = \frac{1}{4} \nu \zeta \dot{\gamma}^2 \sum_{i=1}^{N} (x_1^2 + x_2^2)_i$ este viteza volumică de disipare a energiei pentru ν macromolecule identice pe unitatea de volum.

Deci, viscozitatea soluției se poate considera ca o sumă a viscozității solventului η_s și incrementul viscozității polimerului η_p.

În studiul soluțiilor diluate de polimeri, în afara *viscozității absolute* calculate cu ajutorul ecuației Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^4}{8lV} t \tag{9.7}$$

în care ΔP este diferența de presiune pe lungimea l a capilarei viscozimetrului, r — raza capilarei, V—volumul sferei ce conține soluția și t—timpul de scurgere determinat experimental, se utilizează adesea și alte moduri de exprimare a vîscozității.

Viscozitatea relativă reprezintă raportul între viscozitatea soluției η și viscozitatea solventului pur η_s:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \tag{9.8}$$

Dacă măsurătorile se efectuează pe același viscozimetru și densitatea soluției diluate se consideră egală cu aceea a solventului, viscozitatea relativă se calculează ca raport între timpul de scurgere prin capilara viscozimetrului a soluției, t și a solventului, t_s, determinat la aceeași temperatură:

$$\eta_r = t/t_s$$

Viscozitatea specifică este definită ca raport între creșterea viscozității soluției, datorită prezenței polimerului, și viscozitatea solventului pur:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_r - 1 \tag{9.9}$$

Scanned with OKEN Scanner

iar *viscozitatea redusă* se obține prin raportarea viscozității specifice la concentrația c a soluției:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \tag{9.10}$$

Variația viscozității reduse cu concentrația în soluții diluate ($c < 1g/100$ ml) este liniară și descrisă de o ecuație de forma:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = a_1 + a_2 c, \tag{9.11}$$

în care a_1 reprezintă ordonata la origine, iar a_2 este panta dreptei.

Viscozitatea unei soluții diluate de polimer este exprimată adesea sub forma *viscozității intrinseci* $[\eta]$, definită pe baza viscozității reduse:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \tag{9.12}$$

Reprezentarea grafică a ecuației (9.11) permite determinarea valorii lui $[\eta]$, pe baza ordonatei la origine a dreptei, adică $[\eta] = a_1$.

Conform teoriei lui Debye, viscozitatea intrinsecă se poate scrie:

$$[\eta] = N_0 \zeta R_e^2 / 10 \ \eta_s m \tag{9.13}$$

în care N_0 este numărul lui Avogadro și m este masa moleculară a monomerului. Pentru un polimer liniar lung, R_e^2 este proporțional cu masa lui moleculară M și viscozitatea intrinsecă se poate scrie:

$$[\eta] = K_m M \tag{9.14}$$

Coeficientul de proporționalitate K_m depinde de structura chimică și configurația polimerului, de viscozitatea solventului și de coeficientul de frecare ζ. Ecuația (9.14) este cunoscută ca relația lui Staudinger pentru viscozitate.

Soluțiile de polimeri manifestă însă abateri de la legea lui Staudinger, în primul rînd datorită faptului că macromolecula nu este ghem liber articulat. Relația care corespunde mai bine realității este de forma:

$$[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha} \tag{9.15}$$

cunoscută ca relația Mark-Kuhn-Houwink, în care exponentul are valori cuprinse între 0,5 și 1.

Teoria ecranării hidrodinamice consideră că un lanț macromolecular nu este perfect permeabil și că într-o soluție diluată apare un efect de protejare datorat capacității unităților monomere periferice de a apăra unitățile monomere interioare de curgerea exterioară.

Scanned with OKEN Scanner

Tratarea matematică a acestui fenomen [13, 31] a condus la definirea unui parametru de protejare și, pe baza lui, a viscozității soluției.

În teoria Debye-Bueche [13], exponentul α din ecuația (9.15) este o funcție de parametrul de protejare σ:

$$\sigma^2 = 3N\zeta/4\pi R_e\eta_s \tag{9.16}$$

N — numărul de segmente ale macromoleculei.

Parametrul propus de Kirkwood și Riseman [31] este echivalent cu σ și conduce la aceleași rezultate numerice, dar diferența majoră dintre cele două teorii constă în modelul de structură internă a macromoleculei. Astfel, în timp ce Debye și Bueche consideră polimerul ca fiind constituit din ghemuri poroase cu o distribuție uniformă a segmentelor de lanț, Kirkwood și Riseman tratează macromolecula ca un lanț gaussian, cu o distribuție spațială neuniformă a segmentelor, împachetate mai dens în centrul macromoleculei decît la periferia ei.

Relația pentru viscozitatea intrinsecă se poate scrie:

$$[\eta] = (4\pi R_e^3 N_0/3M)\varphi(\sigma) \tag{9.17}$$

în care $\varphi(\sigma)$ este o funcție care indică gradul în care unitățile monomere periferice ale „sferei" polimere sînt capabile să protejeze segmentele interioare de curgerea exterioară. Valorile sale limită sînt:

$$\varphi(0) = \sigma^2/10 \tag{9.18}$$

$$\varphi(\infty) = \frac{5}{2}. \tag{9.19}$$

Valorile mici ale lui σ corespund modelului lanțului permeabil, iar expresia viscozității intrinseci obținută prin înlocuirea ecuației (9.18) în (9.17) este echivalentă cu ecuația (9.13).

Pentru valori mari ale lui σ, structura poroasă a sferei blochează solventul în interiorul său, devenind o sferă rigidă impermeabilă. Înlocuirea expresiei (9.19) în (9.17) conduce la o ecuație echivalentă cu cea a lui Einstein pentru suspensii diluate de sfere:

$$\eta/\eta_s = 1 + 2{,}5\ \Phi \tag{9.20}$$

Scanned with OKEN Scanner

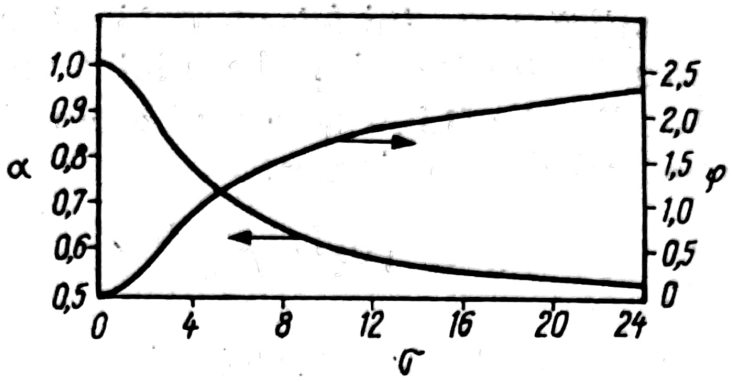


Fig. 9.2. Variația funcțiilor α și φ cu parametrul de protejare în teoria Debye-Bueche.

în care Φ este fracția volumetrică de particule sferice în suspensie. Transcrierea acestei relații conduce la următoarea expresie a viscozității intrinseci [57]:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(2{,}5 \frac{N_0}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 \right) \sim \frac{R_e^3}{M} \cdot \tag{9.21}$$

Considerînd că raza efectivă a ghemului macromolecular este direct proporțională cu $\sqrt{M}$, se obține:

$$[\eta] \sim \frac{(\sqrt{M})^3}{M} \sim \sqrt{M} \tag{9.22}$$

Așadar, viscozitatea intrinsecă a unui ghem impermeabil înconjurat de solvent este proporțională cu $\sqrt{M}$, pe cînd pentru ghemul perfect permeabil prin care moleculele de solvent trec liber, aceasta este proporțională cu M [v. ec. (9.14)].

Reprezentarea grafică a funcțiilor α și φ în raport cu σ, potrivit rezultatelor lui Debye și Bueche (figura 9.2), permite calculul dimensiunilor macromoleculelor în soluție.

Unul din inconvenientele teoriei Debye-Bueche este faptul că nu se ia în considerație și natura solventului, care determină adesea modificarea rezultatelor. Totuși, teoria aduce contribuții deosebite în studiul soluțiilor de polimeri prin considerarea variației lui α, observată în multe sisteme polimer-solvent, confirmînd ideile fizice de bază legate de interacțiunile din interiorul macromoleculelor. În tabelul 9.1 sînt prezentate valori ale constantelor K_m și α din ecuația (9.15) pentru cîteva soluții de polimeri în diferiți solvenți, la diferite temperaturi [7,26].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.1

Valori ale constantelor K_m și α din ecuația (9.15), pentru soluții de polimeri în diferiți solvenți

Sistemul polimer-solvent	$t°$, C	K_m	α
Polistiren-benzen	25	0,0095	0,74
Polistiren-toluen	25	0,017	0,69
Polistiren-metiletilcetonă	25	0,039	0,58
Polistiren-ciclohexan	34	0,081	0,50
Polistiren-dicloretan	25	0,0234	0,69
Poliizobutilenă-ciclohexan	30	0,026	0,70
Poliizobutilenă-tetraclorură de carbon	30	0,029	0,68
Poliizobutilenă-diizobutilenă	20	0,036	0,64
Poliizobutilenă-benzen	60	0,026	0,66
Poliizobutilenă-benzen	24	0,083	0,50
Poliizobutilenă-toluen	30	0,02	0,67
Polivinilacetat-acetonă	25	0,018	0,69
Cauciuc natural-toluen	25	0,05	0,67
Cauciuc SKS-30-toluen	25	0,044	0,67
Acetilceluloză-acetonă	25	0,009	0,90
Celuloză-soluție cuproamoniacală	25	0,0065	0,70
Alcool polivinilic-apă	25	0,06	0,67
Polietilenă-decalină	70	0,00387	0,74
Polivinilclorură-ciclohexanonă	20	0,0116	0,85
Polimetilmetacrilat-benzen	25	0,0234	0,69
Polimetilmetacrilat-cloroform	25	0,003	0,80

S-a arătat mai sus [ec. (9.21) și (9.22)] că pentru valori mari ale lui σ, se obține o relație de forma $[\eta] = K_\theta M^{1/2}$. Pentru un polimer liniar flexibil este posibilă găsirea unui solvent pentru care această relație este satisfăcută la o anumită temperatură. Un astfel de solvent, în care macromoleculele adoptă configurația de ghem strîns, tinzînd să-și reducă contactul cu solventul și în care nu se manifestă efectele volumului exclus, se numește solvent θ, iar temperatura corespunzătoare—temperatura θ. Valorile temperaturii θ și ale lui K_θ s-au tabelat pentru o serie de sisteme polimer-solvent [6, 42, și 67] unele din ele sînt redate în tabelul 9.2.

În solvenți mai buni decît solventul θ, în care interacțiunea polimer-solvent este mai puternică, și conformația macromoleculelor tinde spre lanțul liber articulat, exponentul lui M depășește valoarea 0,5 tinzînd spre 1 [ec. (9.14)].

BIBLIOTECA JUDEȚ

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.2

Valori ale temperaturii teta și ale constantei K_θ pentru diferite sisteme polimer — solvent teta

Polimerul	Solventul θ	Temp. θ 0°C	$K = [\eta]/M^{1/2}$ $\frac{cm^3 mol^{1/2}}{g^{3/2}}$
Amilază	Sol. apoasă 0,33 M de KCl	25	0,115
Tricaproat de celuloză	Dimetilformamidă	41	0,245
Tricaprilat de celuloză	Dimetilformamidă	140	0,113
Poli-trans-1,4 butadienă	*n* — Propilacetat	60	0,232
Poli-cis-1,4 butadienă	*n* — Propilcetonă	14,5	0,119
Acid poliacrilic	Dioxan	30	0,076
Poliacrilonitril	Amestec 18% vol. metanol și 82% vol. dimetilformamidă	20	0,325
Poli-*n*-butilmetacrilat	Izopropanol	23,7	0,037
Polidimetilsiloxan	Butanonă	20	0,081
Polioxietilenă	Sol. apoasă 0,45 M de K_2SO_4	35	0,130
Polietilmetacrilat	Izopropanol	37	0,047
Poliizobutilenă	Benzen	24	0,107
Polimetafosfat	Sol. apoasă 0,415 M de NaBr	25	0,049
Acid polimetacrilic	Sol. apoasă 0,002 M de HCl	30	0,066
Polimetacrilonitril	Dimetilformamidă	20	0,220
Polimetilmetacrilat	Amestec 50% vol. butanonă și 50% vol. izopropanol	25	0,059
Poli-α-metilstiren	Amestec 79,4% vol. benzen și 20,6% vol. metanol	30	0,077
Polistiren	Ciclohexan	34	0,082
Polivinilacetat	Etil-*n*-butilcetonă	29	0,093

9.2.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ COMPORTAREA REOLOGICĂ A SOLUȚIILOR DILUATE

9.2.2.1. INFLUENȚA MASEI MOLECULARE ȘI A POLIDISPERSITĂȚII POLIMERULUI ASUPRA VISCOZITĂȚII

Substanțele macromoleculare sînt caracterizate în general prin grade mari de polimerizare, care pot atinge ordinul a zeci de mii, ceea ce determină apariția unor mase molare de ordinul milioanelor.

Gradul de polimerizare obținut în urma sintezei unui polimer depinde de factori greu de controlat în reactoarele industriale. De aceea

Scanned with OKEN Scanner

mulți polimeri sintetici sînt amestecuri de lanțuri de diferite mase moleculare, ceea ce a condus la definirea unor funcții de distribuție a maselor moleculare și a diferitelor tipuri de mase moleculare medii pentru unul și același polimer. Dintre acestea din urmă, cele mai uzuale sînt masa moleculară medie numerică $\overline{M}_n$ și respectiv masa moleculară medie gravimetrică, $\overline{M}_g$, definite prin ecuațiile:

$$\overline{M}_n = \int_0^\infty Mf(M)\mathrm{d}M \quad \text{și} \quad \overline{M}_g = \int_0^\infty M^2 f(M)\,\mathrm{d}M \Big/ \int_0^\infty Mf(M)\mathrm{d}M \tag{9.23}$$

în care $f(M)$ reprezintă fracția numerică a lanțurilor cu masa cuprinsă între M și $(M + \mathrm{d}M)$.

În funcție de metoda experimentală utilizată, se pot obține și alte valori medii ale maselor molare ale polimerilor.

Pentru un polimer monodispers există o singură masă moleculară și toate tehnicile de măsurare trebuie să dea același rezultat, în limitele erorilor admise. S-a constatat că, în cazul polimerilor polidisperși, masa moleculară medie gravimetrică este mai mare decît masa medie numerică, raportul $\overline{M}_g/\overline{M}_n$ reprezentînd o măsură a polidispersității polimerului. Astfel, valori ale acestui raport cuprinse între 10 și 30 în cazul polietilenei [37] sînt dovada unui polimer polidispers, pe cînd, în procese de polimerizare bine conduse, de exemplu pentru polistiren [4], raportul $\overline{M}_g/\overline{M}_n$ poate fi mai mic decît 1,1.

Viscozitatea intrinsecă reprezintă viscozitatea unei soluții de diluție infinită, în care polimerul este dispersat pînă la nivel molecular. De aceea se poate considera că mărimea $[\eta]$ caracterizează rezistența hidrodinamică a moleculelor [61]. Așadar cu cît este mai mare lungimea lanțului polimer cu atît rezistența hidrodinamică este mai mare și energia de activare a curgerii crește, deci pentru soluțiile de polimeri cu structură chimică identică, dar cu mase moleculare diferite, valoarea viscozității intrinseci crește cu creșterea masei moleculare.

Cînd masa moleculară atinge o anumită valoare, lanțul macromolecular se încîlcește și elementele de curgere rămîn de lungime aproximativ constantă, ceea ce rezultă din faptul că o creștere în continuare a masei molare nu mai modifică energia de activare a curgerii [18] (v. § 10.2).

Reprezentarea grafică a viscozității reduse în funcție de concentrație (figura 9.3) demonstrează o variație liniară, panta dreptelor obținute crescînd cu creșterea masei molare a polimerului.

Scanned with OKEN Scanner

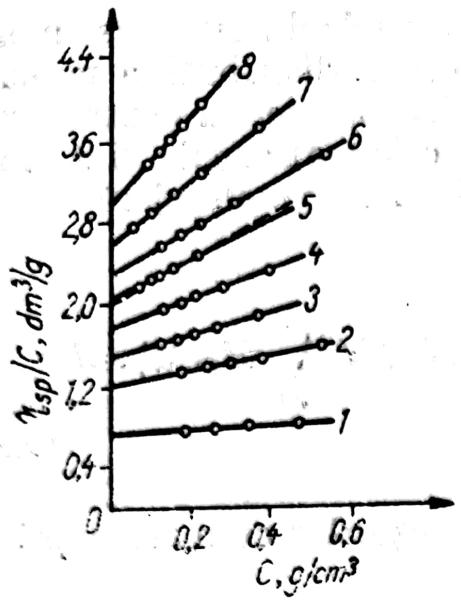


Fig. 9.3. Dependența viscozității reduse de concentrație, pentru poli(*n*-hexil) metacrilat în metil-etil cetonă, la 25°C. Domeniul de mase moleculare: $0{,}64 \cdot 10^6 - 4{,}05 \cdot 16^6$, crescînd de la curba 1 la curba 8 [52].

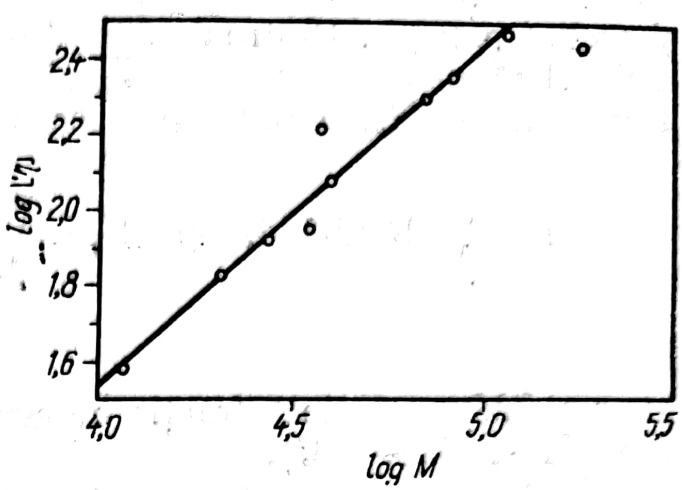


Fig. 9.4. Determinarea constantelor K și α din ecuația (9.15), pentru soluția de acetat de celuloză în acetonă.

Ecuația (9.15) se utilizează pentru calculul masei molare a polimerului și în acest scop trebuie să se cunoască valorile constantelor K și α. Determinarea acestora se poate face pe baza graficului obținut prin reprezentarea dependenței log $[\eta]$ în funcție de log M, pentru diferite fracții cu diferite mase molare ale polimerului. În figura 9.4 se ilustrează un exemplu de astfel de grafic pentru o soluție de acetat de celuloză în acetonă la 25°C [26]. Pe baza graficului s-au putut determina, din panta dreptei, valoarea lui $\alpha = 0{,}9$ și din ordonata la origine, valoarea lui $K = 8{,}71 \cdot 10^{-3}$.

În solvenți buni, constantele K și α obținute sînt valabile numai pe un domeniu limitat de valori ale lui M și depind de metoda de determinare a masei molare. Astfel, dacă se utilizează măsurarea presiunii osmotice, relația $[\eta]$—M devine:

$$[\eta] = K_n M_n^{\alpha}$$

iar dacă se utilizează metoda difuziei luminii:

$$[\eta] = K_g M_g^{\alpha}$$

Valorile lui K_n și K_g sînt mult influențate de distribuția masei molare a probelor de polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se presupune că ec. (9.15) este aplicabilă moleculei i cu masa M_i pe întreg domeniul de mase molare:

$$[\eta]_i = K_m M_i^{\alpha} \tag{9.24}$$

Fracția gravimetrică w_i de molecule i în proba dată poate fi reprezentată printr-o funcție exponențială continuă.

$$w_i(M_i) = [y^{h+1}/\Gamma(h+1)]M_i^h \exp(-yM_i)$$

$$y = h/M_n = (h+1)/M_g \tag{9.25}$$

sau printr-o funcție logaritmică.

$$w_i(M)_i = AM_i \exp[-p^2(\ln M_i/M_0)^2] \tag{9.26}$$

în care h, A, p și M_0 sînt constante, iar Γ reprezintă funcția gama)

Deoarece $[\eta] = \sum_i w_i[\eta]_i$, rezultă:

$$K_n = K_m\Gamma(\alpha+h+1)/h^{\alpha}\Gamma(h+1) \tag{9.27}$$

$$K_g = K_m\Gamma(\alpha+h+1)/(h+1)^{\alpha}\Gamma(h+1)$$

pentru o distribuție exponențială a masei molare și:

$$K_n = K_m(M_g/M_n)^{0,5\,\alpha(\alpha+1)}$$

$$K_g = K_m\,(M_g/M_n)^{0,5\,\alpha(\alpha-1)} \tag{9.28}$$

pentru o distribuție logaritmică a masei molare.
Valorile rapoartelor K_n/K_m și K_g/K_m calculate cu ajutorul ecuațiilor de mai sus sînt date în tabele [6] și pot fi utilizate pentru estimarea erorii datorate distribuției masei molare, în determinarea lui M.

Presupunînd că pentru o soluție diluată de polimer polidispers, contribuția fiecărei fracții la viscozitate este aditivă, adică $\eta_{sp} = \Sigma C_i[\eta]_i$ și fiecare fracție satisface ec. (9.24), se poate obține:

$$[\eta] = K_m\sum_i\left(\frac{c_i}{c}\right)M_i^{\alpha} = K_m\sum_i w_i M_i^{\alpha} = K_m\overline{M}_v^{\alpha}$$

în care $\overline{M}_v$ este masa molară medie viscozimetrică.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un polimer nefracționat, $\bar{M}_g > \bar{M}_v > \bar{M}_n$, valorile $\bar{M}_g$ și $\bar{M}_v$ fiind apropiate între ele. Așadar masa molară medie viscozimetrică se definește:

$$\bar{M}_v = \left[\sum_i w_i M_i^{\alpha}\right]^{1/\alpha} = ([\eta]/K_m)^{1/\alpha}$$

9.2.2.2. Dependența viscozității de concentrație

Variația viscozității soluțiilor diluate de polimeri nepolari cu concentrația poate fi exprimată printr-o serie de puteri de forma:

$$\eta_l = \eta_s(1 + a_1 c + a_2 c^2 + a_3 c^3 + \ldots) \tag{9.29}$$

în care η_l și η_s reprezintă viscozitatea soluției și respectiv a solventului, iar c — concentrația soluției. Această ecuație se poate scrie și în termeni de viscozitate intrinsecă:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_l - \eta_s}{\eta_s c} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]^2 c + k_2[\eta]^3 c^2 + \ldots \tag{9.30}$$

unde $k_i (= k_1, k_2, \ldots)$ este un parametru adimensional, iar k_1 corespunde coeficientului lui Huggins k'. Pentru concentrații mici, se obține relația Huggins [7]:

$$\eta_{sp/c} = [\eta](1 + k'[\eta]c) \tag{9.31}$$

echivalentă cu ec. (9.30), la care se consideră numai primii doi termeni. Coeficientul k' variază de la un sistem la altul, dar este aproximativ constant pentru un sistem polimer-solvent, la o temperatură dată și valorile lui se găsesc în tabele [26].

În literatură se mai utilizează ecuația empirică aproximativă a lui Schulz și Blaschke, de forma:

$$\eta_{sp/c} = [\eta](1 + k\eta_{sp}), \tag{9.32}$$

din care derivă ecuația (9.31) prin introducerea aproximației $\eta_{sp} \sim [\eta] \cdot c$, valabilă la concentrații foarte mici în polimer. Compararea ecuațiilor (9.31) și (9.32) conduce la următoarea relație între coeficientul lui Huggins k' și coeficientul Schulz-Blaschke, k:

$$k' = k\frac{[\eta]_{SB} \cdot \eta_{sp}}{[\eta]_H^2 \cdot c}$$

Scanned with OKEN Scanner

ceea ce demonstrează că diferența între acești coeficienți depinde de domeniul de viscozitate specifică investigat și de concentrația în polimer. Valorile lui k' și k depind de interacțiunile termodinamice și hidrodinamice intermoleculare, de sistemul polimer-solvent, de masa molară și de distribuția ei, de gradientul de viteză și de gradul de încolăcire a catenei macromoleculare.

Viscozitatea intrinsecă se poate evalua din datele experimentale obținute pentru η, η_s și c, utilizînd reprezentarea grafică a ecuațiilor lui Huggins [ec. (9.31)] sau a lui Kraemer [52]:

$$\frac{1}{c}\ln\left(\frac{\eta}{\eta_s}\right) = [\eta] - k''[\eta]^2 c \qquad (9.33)$$

în care coeficientul k'' este legat de coeficientul lui Huggins prin relația:

$$k' + k'' = 0{,}5$$

Literatura prezintă numeroase alte relații empirice, verificate prin date experimentale, care leagă viscozitatea soluțiilor diluate de polimeri de concentrația acestora. O astfel de relație este aceea propusă de Martin [6]:

$$\eta_{sp}/c = [\eta]\exp(K'[\eta]c) \qquad (9.34)$$

Studii mai recente au condus la obținerea unor ecuații mai generale, din care, prin particularizare, se poate ajunge la unele din relațiile de mai sus. Astfel, relația cu doi parametri a lui Schramek [68]:

$$\eta_{sp}/c = [\eta]\left(1 + \frac{K'[\eta]c}{m}\right)^m \qquad (9.35)$$

se poate reduce la ecuația Huggins, pentru $m = 1$, la ecuația Schulz-Blaschke, pentru $m = -1$ sau la ecuația lui Martin, pentru $m = \infty$.

Una din problemele ce a preocupat pe cercetători este determinarea viscozității intrinseci a unui polimer prin măsurarea viscozității soluției la o singură concentrație [43, 54, 55, 68], obținîndu-se ecuații utilizabile în acest scop. Un exemplu îl constituie ecuația propusă de Solomon și Ciuta [54]:

$$[\eta] = \frac{1}{c}[2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)]^{1/2} \qquad (9.36)$$

sau ecuația Varma-Sengupta [20]:

$$[\eta] = \frac{1}{c}[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}\left[1 - \frac{\eta_{sp}}{6} - \frac{\eta_{sp}^2}{16}\right] \qquad (9.37)$$

Utilizarea unora dintre aceste ecuații pentru determinarea viscozității intrinseci este ilustrată în figura 9.5 pentru ecuația (9.31) și în figura 9.6 pentru ec. (9.34) care prezintă variația viscozității unei soluții de acetat de celuloză în acetonă la 25°C [26]. Se observă, ca și în cazul prezentat în fig. 9.3, că panta dreptelor crește cu creșterea masei molare a polimerului.

O comportare deosebită prezintă soluțiile de polielectroliți, forma macromoleculelor lor variind cu gradul de disociere. Acidul poliacrilic sau polimetacrilic disociază slab în soluție apoasă și, avînd un număr mic de sarcini de-a lungul catenei, are conformație încolăcită. Sărurile lor de sodiu sau de potasiu disociază însă puternic, astfel încît numărul mare de sarcini negative pe lungimea catenei determină o respingere electrostatică ce se opune tendinței de încolăcire datorită mișcării ter-

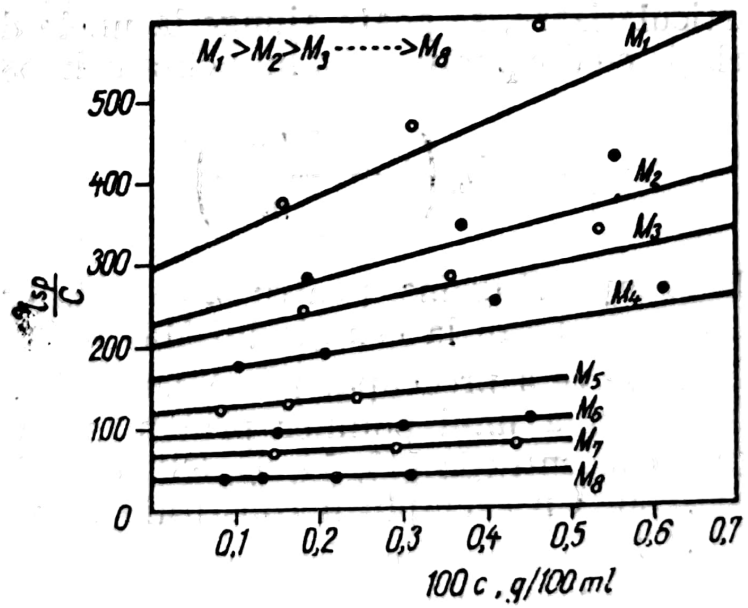


Fig. 9.5. Aplicarea ecuației (9.31) pentru determinarea viscozității intrinseci a acetatului de celuloză de diferite mase molare, în acetonă.

Scanned with OKEN Scanner

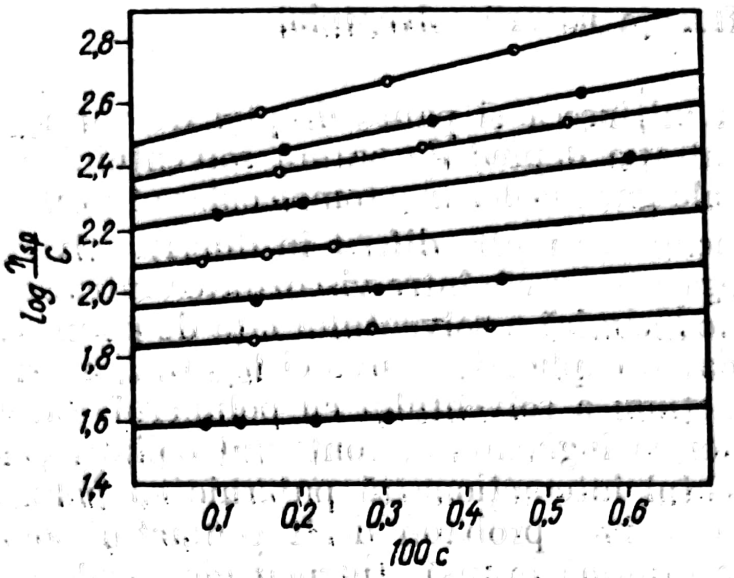


Fig. 9.6. Aplicarea ecuației (9.34) pentru determinarea viscozității intrinseci a acetatului de celuloză de diferite mase molare, în acetonă.

mice, întinzînd catena. Adăugarea de alcalii în soluția de poliacid conduce pentru fiecare valoare a *p*H-ului la un echilibru între forța de respingere electrostatică și mișcarea termică, corespunzător unei anumite forme a moleculei. Odată cu creșterea gradului de disociere are loc întinderea macromoleculelor și crește interacțiunea între catene, ceea ce duce la creșterea viscozității soluției cu creșterea *p*H-ului. De asemenea, creșterea concentrației soluției determină creșterea interacțiunilor, deci creșterea corespunzătoare a viscozității [10, 57]. În figura 9.7 se observă că viscozitatea soluțiilor de poliacid crește cu creșterea *p*H-ului, pînă la o anumită limită, după care are loc o scădere, explicată prin creșterea rapidă a concentrației ionilor în soluție care sînt atrași de ionii macromoleculari și determină reducerea respingerii electrostatice și încolăcirea parțială a catenelor macromoleculare.

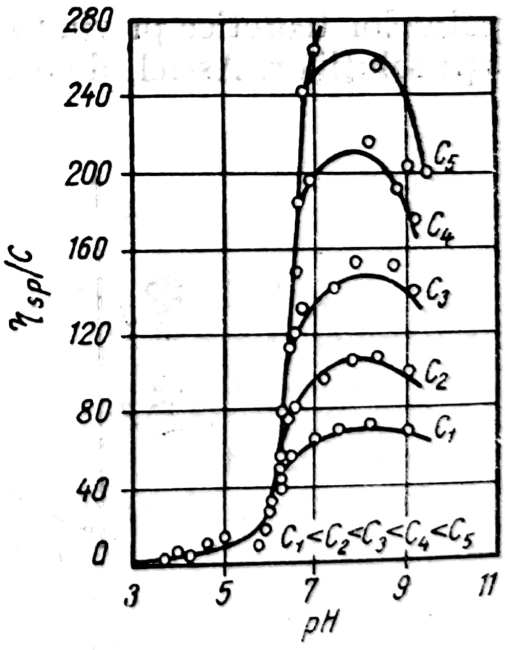


Fig. 9.7. Dependența viscozității reduse a soluțiilor de poliacid acrilic de gradul de disociere.

Scanned with OKEN Scanner

9.2.2.3. Influența naturii solventului

Viscozitatea intrinsecă și panta dreptei de variație a viscozității reduse cu concentrația depind de natura solventului, datorită dimensiunilor diferite ale ghemurilor macromoleculare în diferiți solvenți.

Deoarece ghemul se umflă diferit în diferiți solvenți, s-a încercat stabilirea unei legături directe între viscozitatea intrinsecă și parametrii de afinitate termodinamică a solventului față de polimer. Astfel, Alfrey și Mark [1] au dat o explicație a acestei legături, arătînd că în cazul unei slabe interacțiuni a solventului cu polimerul, catena macromoleculară va avea formă înghemuită, contactul polimer-polimer fiind posibil. Dacă solventul interacționează puternic cu polimerul, contactul polimer-solvent este mai probabil decît contactul polimer-polimer și catena va căpăta o formă întinsă. Întrucît ghemurile macromoleculare opun o rezistență hidrodinamică mai mică față de catenele întinse, viscozitatea intrinsecă a unei soluții de polimer într-un solvent rău este mai mică decît soluția aceluiași polimer într-un solvent bun.

Figura 9.8 prezintă variația viscozității intrinseci a polistirenului în diferiți solvenți [42]; se observă că butanona și toluenul sînt solvenți mai buni pentru acest polimer decît ciclohexanona care este solvent teta al polistirenului la 34,5°C. De asemenea se constată că, la mase molare mici, efectul solventului tinde să dispară, ceea ce se poate explica prin diminuarea efectului volumului exclus, la scăderea masei molare.

Numeroase studii au urmărit verificarea pe cale experimentală a ipotezelor teoretice privind influența naturii solventului asupra viscozității soluțiilor. Astfel, de exemplu, s-a stabilit că, în cazul unor catene

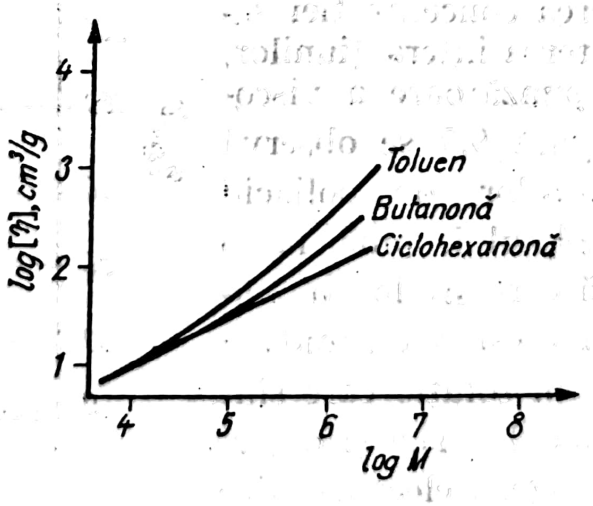


Fig. 9.8. Variația viscozității intrinseci cu masa molară, pentru soluții de polistiren în diferiți solvenți.

Scanned with OKEN Scanner

flexibile de polimeri, există o corelație între viscozitatea intrinsecă și al doilea coeficient virial osmotic A_2, astfel încît cu cît e mai mare afinitatea termodinamică dintre polimer și solvent, cu atît este mai mare valoarea lui $[\eta]$. În cazul soluțiilor de polimeri cu catene rigide sau cu puternice interacțiuni intramoleculare nu există o asemenea legătură [25].

Pe această bază s-au stabilit și o serie de relații matematice, cum ar fi ecuația lui Krigbaum [32]:

$$[\eta] = [\eta]_\theta + 0{,}5\, A_2 M \tag{9.38}$$

unde $[\eta]_\theta$ este viscozitatea intrinsecă în solvent teta și M este masa molară a polimerului. Se observă că odată cu creșterea coeficientului virial A_2, viscozitatea intrinsecă crește.

Stockmayer și Fixman [56] au stabilit o ecuație pentru viscozitatea intrinsecă a polimerilor cu catene flexibile:

$$[\eta] = K_\theta M^{1/2} + 0{,}51\Phi_0 BM \tag{9.39}$$

în care K_θ este constantă determinată în solvent θ (v. tab. 9.2); M —masa molară a polimerului; Φ_0—constanta universală a viscozității $= 2{,}84 \cdot 10^{23}$ ml/g, iar B este o cantitate determinată pe baza parametrului de interacțiune χ:

$$B = V_{sp}^2 (1 - 2\chi)/V_1 N_A \tag{9.40}$$

unde V_{sp} — volumul specific al polimerului;
V_1 — volumul molar al solventului;
N_A — numărul lui Avogadro.

Cu ajutorul ecuației (9.39), se pot calcula mărimile K_θ și B, din dependența grafică $[\eta]M^{1/2}$ în funcție de $M^{1/2}$. În figura 9.9 s-a reprezentat o asemenea dependență pentru polihexenă *1* în diferiți solvenți [34], dintre care doar fenetolul este solvent θ, iar toluenul, tetrahidrofuranul și ciclohexanul sînt solvenți mai buni și de aceea viscozitatea intrinsecă este mai mare. Cu ajutorul ec. (9.40) se poate calcula parametrul de interacțiune χ, direct din datele viscozimetrice. Relația Sotckmayer-Fixman a fost modificată de numeroși cercetători, care au ajuns la relații ce pot fi verificate pe cale experimentală [12, 27, 33].

Influența naturii solventului se manifestă și asupra dependenței viscozității reduse de concentrație, exprimată prin ec. (9.31), prin intermediul constantei viscozimetrice a lui Huggins k', care are valori dife-

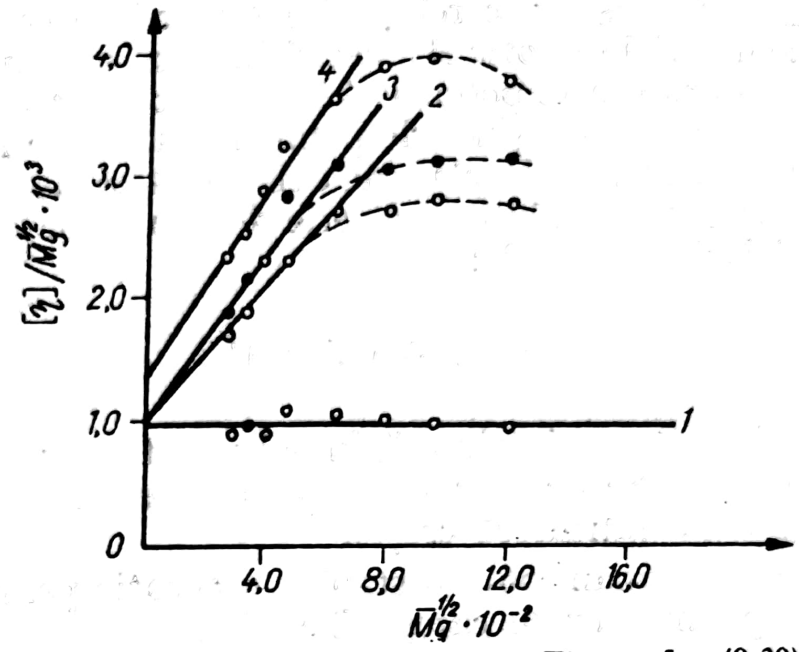


Fig. 9.9. Reprezentarea Stockmayer-Fixman [ec. (9.39)] pentru fracții de polihexenă-1 în diferiți solvenți:

1 — fenetol; *2* — toluen; *3* — tetrahidrofuran; *4* — ciclohexan.

rite în solvenți de diferite puteri. Astfel, urmărind corelația între valorile lui k' și parametrul de interacțiune termodinamică A_2, s-a constatat că în solvenți buni (valori mari pentru A_2), valoarea lui k', determinată din panta dreptei $\eta_{sp/c} = f(c)$, este mică și în solvenți cu afinitate scăzută, k' are valori mari. După cum s-a arătat, într-un solvent θ macromoleculele se găsesc sub formă de ghemuri, datorită lipsei interacțiunii solvent-polimer, ceea ce permite determinarea dimensiunilor neperturbate ale ghemurilor. Se utilizează însă, uneori, ca solvenți θ, amestecuri binare de lichide, iar din studiul variației viscozității intrinseci cu compoziția amestecului binar folosit se pot trage concluzii asupra solubilității polimerului în amestecul respectiv. S-a observat [14, 30, 74] că dependența viscozității intrinseci de compoziția amestecului prezintă în unele cazuri un maxim, corespunzător, evident, solubilității maxime a polimerului în amestec, iar alteori curba are un minim. Explicația fenomenului se bazează pe valoarea pozitivă sau respectiv negativă a parametrului de interacțiune a celor doi solvenți unul cu celălalt, ceea ce face ca amestecul lor să interacționeze mai puternic cu polimerul decît s-ar întîmpla cu fiecare solvent în parte ([η] maxim) sau dimpotrivă, prin interacțiunea celor doi solvenți între ei, solubilitatea polimerului în amestecul lor va slăbi ([η] prezintă un minim).

Scanned with OKEN Scanner

9.2.3. EFECTUL FORFECĂRII ASUPRA VISCOZITĂȚII SOLUȚIILOR DILUATE DE POLIMERI

Viscozitatea soluțiilor diluate de polimeri depinde de efortul de forfecare sau de gradientul de viteză aplicate, deci se comportă ca lichide nenewtoniene.

Studiul realizat de Bueche [9] asupra comportării dinamice a unei macromolecule într-un domeniu de forfecare se bazează pe reprezentarea lui Debye a unei catene care se rotește liber într-un domeniu de forfecare simplă (figura 9.10). După cum s-a arătat (v. §9.2.1), viteza unghiulară a acestei macromolecule este egală cu 1/2 din viteza de forfecare. Se observă că, datorită forțelor de tragere în direcția AA', lanțul polimer va suferi o întindere, pe această direcție, dar și o comprimare pe direcția BB'. Așadar, în rotația sa în jurul centrului de masă al polimerului, un segment de catenă suferă tensiuni și compresii periodice, după o funcție sinusoidală pe direcțiile axelor AA' și respectiv BB'.

Imaginînd macromolecula ca fiind formată dintr-un număr n de „sub-catene", dinamica acesteia este tratată ca dinamica unui set de mase conectate în serie prin arcuri elastice. Astfel Bueche a ajuns la următoarea relație pentru viscozitate:

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0 - \eta_s} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{N} \frac{(\dot{\gamma}\lambda_1)^2}{n^2(n^4 + \dot{\gamma}^2\lambda_1^2)} \left[2 - \frac{(\dot{\gamma}\lambda_1)^2}{n^4 + \dot{\gamma}^2\lambda_1^2} \right] \tag{9.41}$$

unde η_0 este viscozitatea la gradient de forfecare zero.

Parametrul λ_1 este timpul de relaxare definit de Bueche

$$\lambda_1 = 12(\eta_0 - \eta_s) M/\pi^2 cRT \tag{9.42}$$

Analiza aceasta se poate extinde și la un polimer nesolvit și rezultatul este asemănător cu ec. (9.41), în care însă viscozitatea solventului $\eta_s = 0$, iar în locul concentrației C se introduce densitatea ρ a polimerului.

Sub acțiunea unei tensiuni de forfecare, macromoleculele se întind și se orientează cu axa mare în direcția de curgere. Gradul de orientare depinde de raportul între intensitatea mișcării browniene și mărimea gradientului de viteză aplicat. Cu cît este mai mare gradientul de viteză,

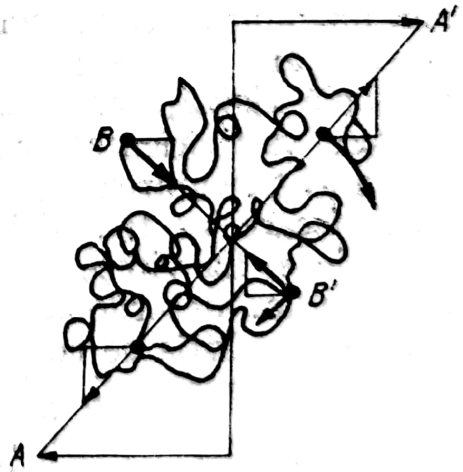


Fig. 9.10. Acțiunea gradientului de forfecare asupra unei macromolecule în soluție.

Scanned with OKEN Scanner

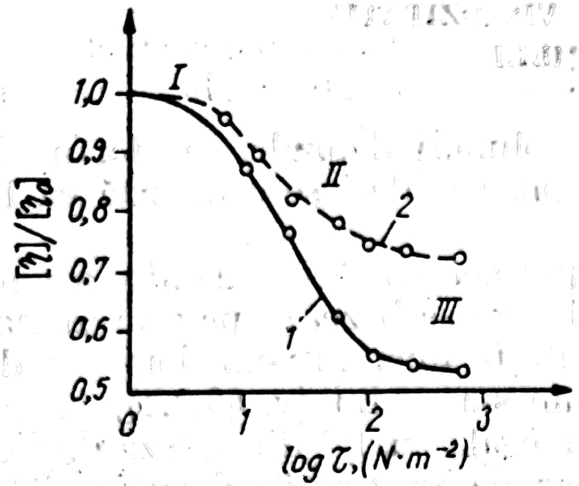


Fig. 9.11. Variația raportului între viscozitatea intrinsecă la tensiune de forfecare τ și la tensiune zero cu logaritmul tensiunii, pentru polistiren ($\overline{M}_\eta = 282 \cdot 10^6$) în toluen (*1*) și în tetralină (2), la 25°C [66].

cu atît este mai mic efectul mișcării browniene, deci crește efectul de orientare, ceea ce conduce la micșorarea viscozității [57].

Dependența viscozității soluțiilor diluate de polimeri de efortul de forfecare este reprezentată printr-o curbă de curgere completă, în care se recunosc trei regiuni distincte (figura 9.11). În prima regiune (*I*), corespunzătoare unor eforturi mici de forfecare, viscozitatea este constantă și se numește viscozitatea newtoniană inițială (viscozitatea la forfecare zero), după care, în domeniul *II*, are loc scăderea viscozității cu creșterea efortului de forfecare, deci soluția are comportare nenewtoniană. La viteze de forfecare foarte mari (domeniul *III*), viscozitatea devine din nou independentă de efort și de aceea se numește a doua viscozitate newtoniană. Viscozitatea variabilă cu efortul sau cu gradientul de forfecare este numită *viscozitate efectivă* sau *aparentă* sau *viscozitate structurală*, iar dependența ei de τ sau $\dot{\gamma}$ este cunoscută sub numele de *anomalie de viscozitate* [57].

Viteza de forfecare la care apare tranziția de la un domeniu la altul depinde de masa molară, concentrația, temperatura și natura polimerului. Comportarea nenewtoniană a soluțiilor de polimeri în curgere staționară este legată de două caracteristici de structură: forma asimetrică a macromoleculelor și dimensiunile elementelor în curgere. Datorită lungimii mari a macromoleculei în raport cu dimensiunea ei transversală, are loc o orientare a lanțului în curgere staționară. Astfel, o moleculă rigidă, care are capetele în două zone cu viteze diferite de curgere, va fi orientată cu axa mare în direcția de curgere, fără a fi deformată. Orientarea relativ completă se va realiza atunci cînd viteza de forfecare va fi suficientă pentru compensarea efectului mișcării browniene. La viteze de forfecare foarte mici, dominantă va fi mișcarea termică dezordonată, care nu va permite orientarea macromoleculelor și soluția se comportă ca un fluid newtonian. La gradienți de forfecare foarte mari, mișcarea browniană este neglijabilă față de orientarea datorită forfecării și modificarea gradientului de forfecare nu mai influențează structura soluției care se comportă tot newtonian. Între cele două extreme, elementele de curgere au grade de orientare diferite, în funcție de mărimea vitezei de forfecare, ceea ce determină compor-

Scanned with OKEN Scanner

tarea nenewtoniană. Forma anizodimensională a macromoleculelor sau a elementelor de curgere și gradul lor de orientare pot explica prezența celor trei domenii de comportare newtoniană sau nenewtoniană, dar nu explică scăderea viscozității. Cauza scăderii viscozității se poate lămuri pe baza interacțiunii între dizolvant și elementele de curgere din soluție și prin mecanismul diferit de transfer al impulsului de la elemcntele cu viteză mare la cele cu viteză mai mică. Astfel, în domeniul vitezelor mici de forfecare, în care orientarea este neînsemnată, un capăt al catenei se poate găsi într-o zonă cu viteză mare, iar celălalt capăt într-o zonă cu viteză redusă. În acest caz, interacțiunea dintre dizolvant și elementul de curgere este intensă și transferul de moment se realizează de la un capăt la celălalt printr-o mecanism mai eficient chiar decît ciocnirile între moleculele unei faze gazoase. De aceea, în domeniul vitezelor mici de forfecare, viscozitatea soluției este mai mare. În cazul macromoleculelor complet orientate la gradienți mari de forfecare, transferul impulsului de la stratul rapid la cel lent se face în întregime prin antrenare. Ca urmare, în acest domeniu de gradienți, viscozitatea va fi foarte mică, aproape comparabilă cu aceea a unui lichid micromolecular.

În cazul unei macromolecule flexibile, prin rotirea în timpul curgerii, are loc și o deformație a ei, care schimbă distribuția segmentelor de catenă și modifică interacțiunile hidromecanice. Datorită forfecării, macromolecula flexibilă suferă o alungire pe direcția de curgere (creșterea distanței dintre segment) și o micșorare a distanței între segmente pe direcția perpendiculară pe direcția de curgere. De aceea, chiar la viteze scăzute de forfecare, părți din macromolecule se vor orienta ușor și efectul creșterii viscozității în aceste condiții va fi mult diminuat.

Această diferență în comportare dintre macromoleculele rigide și cele flexibile a condus la ideea [36, 46, 79] posibilității de a căpăta unele informații asupra formei macromoleculelor și a flexibilității lor din măsurătorile dependenței viscozității de viteza de forfecare. Acestea ar constitui metode calitative pentru a distinge moleculele flexibile de cele rigide, iar pentru cele rigide — de a le aprecia dimensiunile în soluție. Viscozitatea soluțiilor de molecule rigide scade pînă la o sutime din valoarea ei la gradient zero, pe cînd viscozitatea soluțiilor similare de molecule flexibile suferă numai o mică scădere în aceleași condiții.

În figura 9.12 se poate observa deosebirea între comportarea reologică a soluției de poli — γ — benzil — L — glutamat în m—crezol, în care macromoleculele au forma de spirale rigide (curba *1*) și în acid dicloracetic (curba *2*) în care moleculele au forma unor ghemuri elastice [79].

Scanned with OKEN Scanner

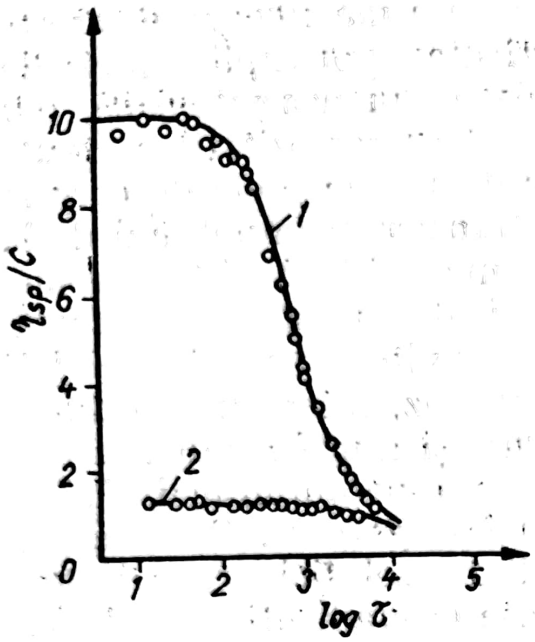


Fig. 9.12. Variația viscozității reduse cu logaritmul efortului de forfecare pentru soluția de poli-γ-benzil-L-glutamat în m-crezol (*1*) și în acid dicloracetic (2), la 25°C [79].

Efectul forfecării asupra viscozității soluțiilor este pronunțat în special în soluțiile de polielectroliți în solvenți buni și în soluțiile de polimeri cu molecule rigide.

Atît în cazul catenelor rigide cît și al celor flexibile, temperatura are o influență însemnată asupra variației viscozității cu viteza de forfecare. Astfel, creșterea temperaturii, avînd ca efect intensificarea mișcării browniene, va face mai dificilă orientarea completă, ceea ce va determina diminuarea diferențelor dintre cele două viscozități newtoniene și deplasarea zonei către gradienți de forfecare mai mari. Aceste două efecte vor tinde să micșoreze viteza de variație a viscozității cu gradientul, deci indicele de curgere va crește cu creșterea temperaturii. Un alt efect al variației temperaturii îl constituie modificarea densității fluidului care determină micșorarea forțelor intermediare și scăderea viscozității.

La temperatură constantă, cu cît este mai diluată o soluție, cu atît va fi mai intensă agitația termică. De aceea efectul scăderii viscozității cu creșterea efortului de forfecare este mai pronunțat în soluțiile mai concentrate, în care gradul de orientare este mai mare (tabelul 9.3). Cu creșterea gradientului de viteză, viscozitatea scade pînă la o valoare dată corespunzătoare orientării extreme a catenelor.

Tabelul 9.3

Viscozitatea relativă a soluțiilor de cauciuc natural în benzen [57]

Presiune N/m²	Viscozitatea relativă la concentrația						
	0,05%	0,1%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	1,0%
100	1,18	0,46	2,48	5,42	7,14	11,31	17,71
2000	1,18	1,57	2,27	4,57	6,55	9,80	15,41
4000	1,17	1,41	2,08	4,48	6,22	9,68	14,03
6000	1,18	1,37	2,07	4,24	5,61	7,61	13,47

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat [47] că schimbarea conformației macromoleculelor sub acțiunea tensiunilor de forfecare face ca viscozitatea polimerilor constituiți din catene extrem de lungi să scadă cu creșterea vitezei de forfecare, să treacă printr-un minim, apoi să crească. Dacă însă macromoleculele nu sînt prea lungi, experimental se constată numai scăderea viscozității intrinseci.

Efectul forfecării asupra viscozității intrinseci este mai puternic în cazul unor mase molare foarte mari. În figura 9.13 s-a prezentat variația viscozității reduse a unei soluții de nitrat de celuloză în acetonă, în funcție de concentrație [45]. Se observă că valorile (η_{sp}/c) la concentrație zero scad cu creșterea vitezei de forfecare, astfel încît pentru $\gamma = 3\,000\ s^{-1}$, viscozitatea intrinsecă se reduce la jumătate din valoarea ei la $\gamma = 15\ s^{-1}$.

În legătură cu variația viscozității reduse cu concentrația, a fost definită [78] o „concentrație de izolare" a macromoleculei în soluție, pînă la care fiecare macromoleculă din soluția de polimer este izolată din punctul de vedere hidrodinamic față de celelalte, incrementul viscozității pentru o catenă fiind independent de concentrație. Această comportare este întîlnită numai la viteze de forfecare foarte mici și uniforme.

Din considerațiile asupra legăturii între viscozitate și gradul de forfecare, se poate afirma că sensibilitatea unei soluții de polimer la variația vitezei de forfecare depinde de masa molară, de flexibilitatea catenelor, precum și de natura solventului și de temperatură. Orice

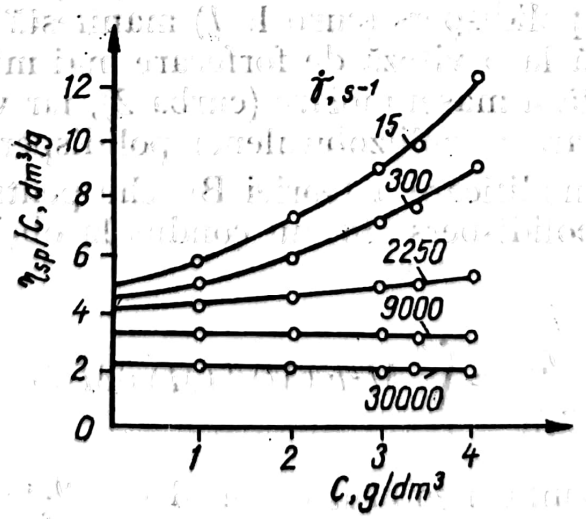


Fig. 9.13. Variația viscozității reduse a soluției de nitrat de celuloză (masa moleculară $2{,}6 \cdot 10^6$) în acetonă, la 20°C, cu concentrația, la diferite viteze de forfecare [45].

Scanned with OKEN Scanner

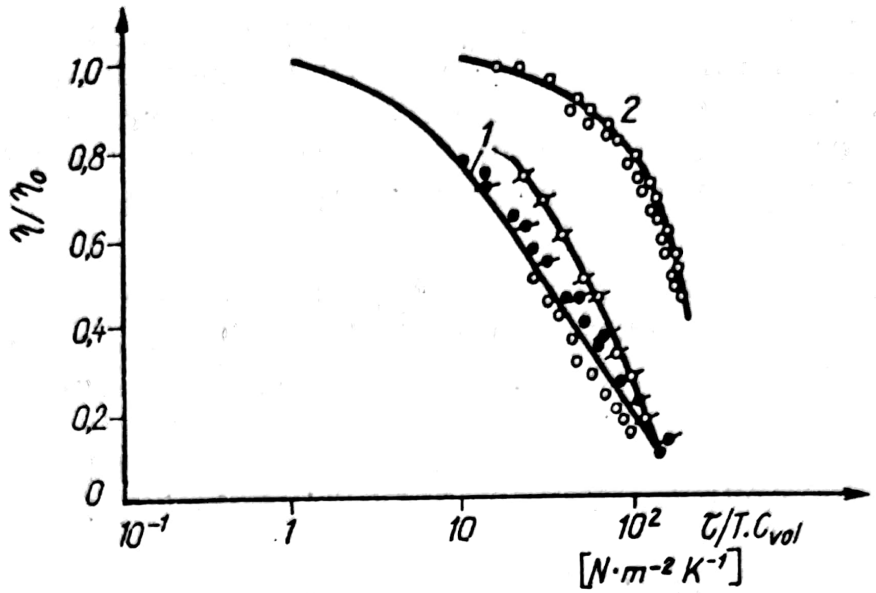


Fig. 9.14. Dependența viscozității de efortul de forfecare redus pentru poliizobutilene cu distribuție diferită a masei molare [51].

schimbare de condiții care determină creșterea volumului ocupat de macromoleculă va conduce la accentuarea variației viscozității cu forfecarea.

Efectele forfecării depinzînd mult de masa molară este firesc să se admită că acestea depind, într-o mare măsură, și de distribuția masei molare [21, 51].

Studiul variației viscozității cu masa molară pentru două poliizobutilene cu distribuție diferită a masei molare (figura 9.14) a demonstrat faptul că polimerul polidispers (curbele *1*) manifestă abateri de la comportarea newtoniană la o viteză de forfecare mai mică decît polimerul cu distribuție îngustă a masei molare (curba *2*), iar variația viscozității cu viteza de forfecare a poliizobutilenei polidisperse este mai lentă.

Încercările de modificare a teoriei Bueche pentru a putea fi aplicată unui polimer polidispers [38] au condus la obținerea unei ecuații de forma:

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0 - \eta_s} = \int_0^\infty M^2 F(M) f(M)\, dM / M_g M_n \qquad (9.43)$$

în care $F(M)$ reprezintă membrul drept al ec. (9.41), iar $f(M)$ funcția de distribuție a masei molare. Reprezentarea grafică a curbelor calculate pe baza acestei ecuații (figura 9.15) este mult mai apropiată de datele experimentale, decît curba corespunzătoare teoriei Bueche [48]. Reprezentarea curbelor complete de curgere în coordonate dublu loga-

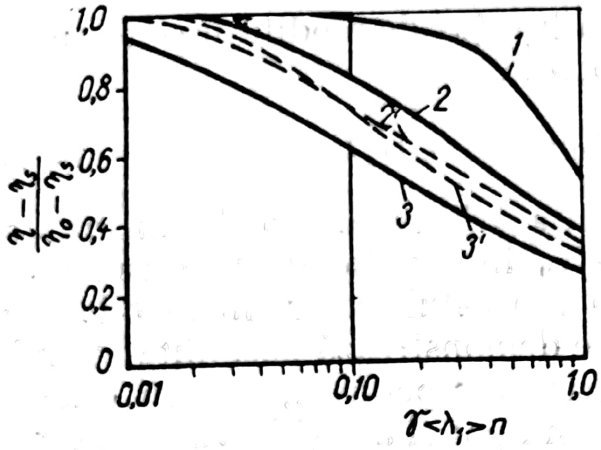


Fig. 9.15. Verificarea teoriei polidispersității cu datele obținute pentru soluțiile de poliizobutilenă [48]:

1 — curba calculată cu ajutorul teoriei Bueche; *2* și *3* — curbele calculate cu ajutorul teoriei modificate pentru polimerii polidisperși; *2'* și *3'*—datele experimentale.

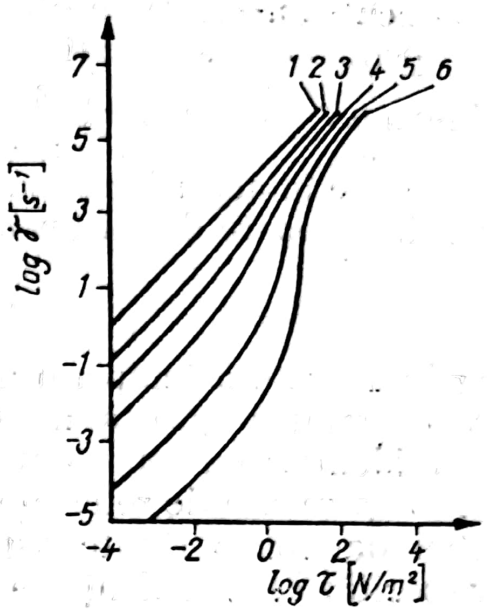


Fig. 9.16. Curbele de curgere ale soluțiilor de nitrat de celuloză în *n*-butilacetat, diferite de concentrații (%masă):

1 — 0; *2* — 0,0575; *3* — 0,115; *4* — 0,2; *5* — 0,5; *6* — 1 [69].

ritmice (figura 9.16) permite observarea accentuării anomaliilor în curgere cu creșterea concentrației polimerului în soluție [69].

Pe baza simetriei curbelor de curgere s-au stabilit relații între viscozitatea newtoniană inițială η_0 și a doua viscozitate newtoniană η_∞, obținîndu-se, pentru viscozitatea η_i, corespunzătoare punctului de inflexiune:

$$\ln \eta_i = \frac{1}{2}(\lg \eta_0 + \lg \eta_\infty) \qquad (9.44)$$

Aceasta permite determinarea lui η_∞ din valorile lui η_0 și η_i [60].

9.2.4. RELAȚII VISCOZITATE-TEMPERATURĂ PENTRU SOLUȚII DILUATE DE POLIMERI

Așa cum am arătat mai sus, viscozitatea soluțiilor de polimeri și comportarea lor în curgere depind de temperatură. De aceea, în studiul soluțiilor diluate de polimeri trebuie să se țină seama de modul în care temperatura influențează parametrii sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

Din ec. (9.41) se observă că viscozitatea este o funcție de $(\dot{\gamma}\lambda_1)$, iar pentru un sistem dat, λ_1 este o funcție numai de temperatură. Aceasta înseamnă că raportul $\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0 - \eta_s}$ este afectat de variația gradientului de forfecare în același mod în care este influențat de modificarea temperaturii. Se poate defini un factor de corecție

$$a_T = (\eta_0 - \eta_s)_T \, T_0/(\eta_0 - \eta_s)_{T_0} T \tag{9.45}$$

unde T_0 este o temperatură de referință arbitrară. S-a demonstrat că reprezentarea grafică a raportului η/η_0 în funcție de produsul $(a_T\dot{\gamma})$ este identică cu reprezentarea grafică a acestui raport în funcție de $\dot{\gamma}$ la temperatura de referință T_0, ceea ce demonstrează posibilitatea utilizării datelor obținute astfel la diferite temperaturi, pentru calculul viscozității la gradienți de forfecare ce nu pot fi atinși în viscozimetrele utilizate curent [39].

În general, odată cu creșterea temperaturii se intensifică mișcarea microbrowniană, ceea ce împiedică formarea unei structuri orientate, deci abaterea de la legile Newton și Poiseuille se manifestă într-o măsură mai mică [3].

Studiind relațiile viscozitate-temperatură pentru soluțiile diluate de polimeri în diferiți solvenți, Moore și colaboratorii [41] au arătat că viscozitatea unei soluții poate fi reprezentată de o expresie de tip Arrhenius:

$$\eta = A \exp \frac{E}{RT} \tag{9.46}$$

în care A este o constantă; E—energia de activare a curgerii; R—constanta gazelor și T—temperatura absolută. Pentru un solvent dat, E depinde de masa molară medie viscozimetrică $\overline{M}_v$ și de concentrația c a polimerului în soluție, după relația:

$$E = E_0 + k_e c \tag{9.47}$$

$$k_e = K_e \overline{M}_v \tag{9.48}$$

unde E_0 este energia de activare a curgerii vîscoase a solventului pur și k_e este o constantă de proporționalitate ce depinde de natura solventului și de masa molară. K_e reprezintă contribuția soluției pe unitatea de masă molară și de concentrație la energia aparentă de activare a curgerii vîscoase.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta A este şi ea o funcţie exponenţială de masa molară şi de concentraţie:

$$A = A_0 \exp(-k_a c) \qquad (9.49)$$

unde A_0 este o constantă caracteristică solventului pur, iar k_a depinde de solvent şi de $\overline{M}_v$.

Numeroasele încercări de stabilire a dependenţei viscozităţii de temperatură au utilizat reprezentarea grafică $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figura 9.17), pentru diferite concentraţii ale polimerului în soluţie. S-a observat [3] că odată cu creşterea temperaturii, energia de activare a curgerii se micşorează, devenind invariabilă în raport cu concentraţia soluţiei de polimer. Autorii au constatat că datele experimentale obţinute pe copolimer clorură de vinil-acetat de vinil în metil-etil-cetonă pot fi bine aproximate prin ecuaţiile:

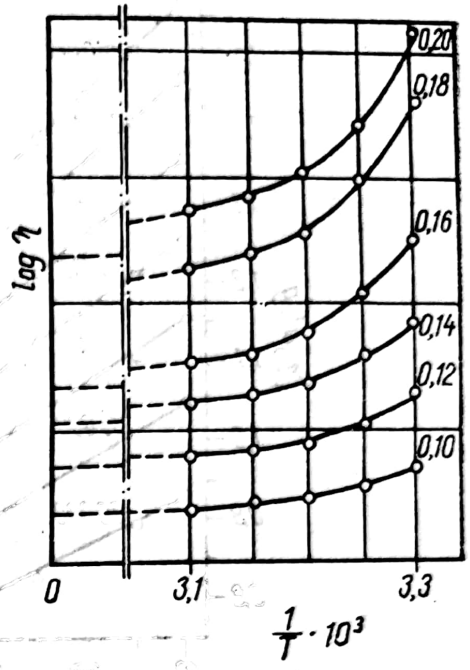


Fig. 9.17. Dependenţa viscozităţii soluţiei de copolimer clorură de vinil — acetat de vinil în metil-etil cetonă, de temperatură. Cifrele de pe curbe reprezintă părţi de copolimer în soluţie.

$$\lg \eta = 0{,}1935 + 1{,}3338\, c\left(\frac{T-273}{273}\right)^{m}$$

$$\lg \eta = -0{,}7358 + 16{,}5650\, c\left(\frac{T}{273}\right)^{m_1} \qquad (9.50)$$

unde m şi m_1 sînt parametri ce depind de concentraţie, c este concentraţia în părţi gravimetrice a copolimerului în soluţie şi T — temperatura absolută.

Studiul efectului temperaturii asupra viscozităţii intrinseci a demonstrat că $[\eta]$ scade cu creşterea temperaturii. În figura 9.18 s-a reprezentat variaţia lui $[\eta]$ în funcţie de temperatură pentru soluţii de acetat de celuloză cu diferite mase molare în acetonă [28].

Scăderea liniară a viscozităţii intrinseci pentru probele studiate (fig. 9.18, *a*) se accentuează odată cu creşterea masei molare, ceea ce se pune uşor în evidenţă prin reprezentarea variaţiei lui $\left(\frac{-\mathrm{d}[\eta]}{\mathrm{d}t}\right)$ în funcţie de M_v (figura 9.18, *b*), din care rezultă o dreaptă cu panta pozitivă.

Scanned with OKEN Scanner

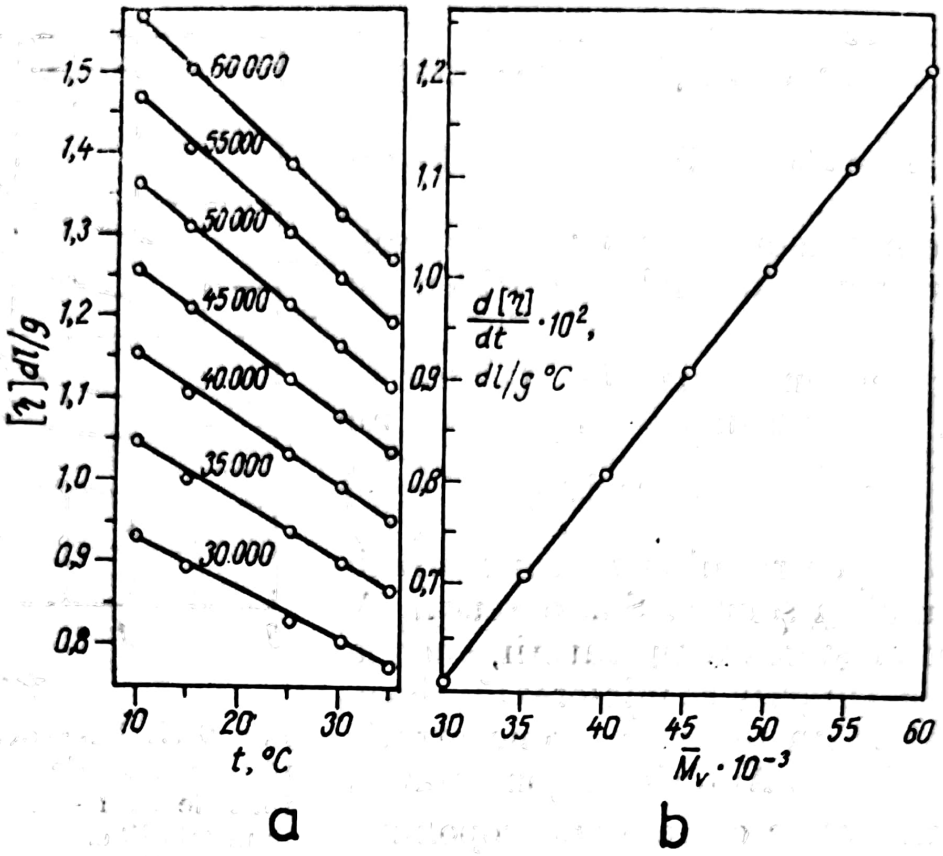


Fig. 9.18. Efectul temperaturii asupra viscozității intrinseci a soluțiilor de acetat de celuloză de diferite mase molare, în acetonă [28].

Trebuie însă precizat că ridicarea temperaturii nu conduce întotdeauna la scăderea viscozității soluțiilor de compuși macromoleculari. Această diminuare a viscozității este caracteristică soluțiilor ce conțin catene puternic ramificate la care mișcările segmentelor de catenă sînt puțin probabile. În cazul soluțiilor care conțin catene laterale lungi, nereticulate, creșterea temperaturii poate conduce chiar la mărirea viscozității, datorită intensificării mișcării microbrowniene care împiedică orientarea macromoleculei pe direcția de curgere [73]. Cum forma macromoleculelor în soluție depinde într-o mare măsură și de natura solventului utilizat, în studiul variației viscozității cu temperatura trebuie neapărat avută în vedere și puterea solventului.

În figura 9.19 s-au reprezentat cîteva curbe de variație a lui $[\eta]$ cu temperatura pentru soluții diluate de polimetilmetacrilat (9.19, *a*) și polietilmetacrilat (9.19, *b*) în diferiți solvenți [16]. Forma diferită a acestor curbe este explicată de autori prin intensitatea diferită a interacțiunilor în sistemele polimer-solvent utilizate. În unele din cazurile prezentate se observă creșterea viscozității intrinseci cu temperatura. Definind un solvent cu temperatura θ mult sub temperatura de lucru

Scanned with OKEN Scanner

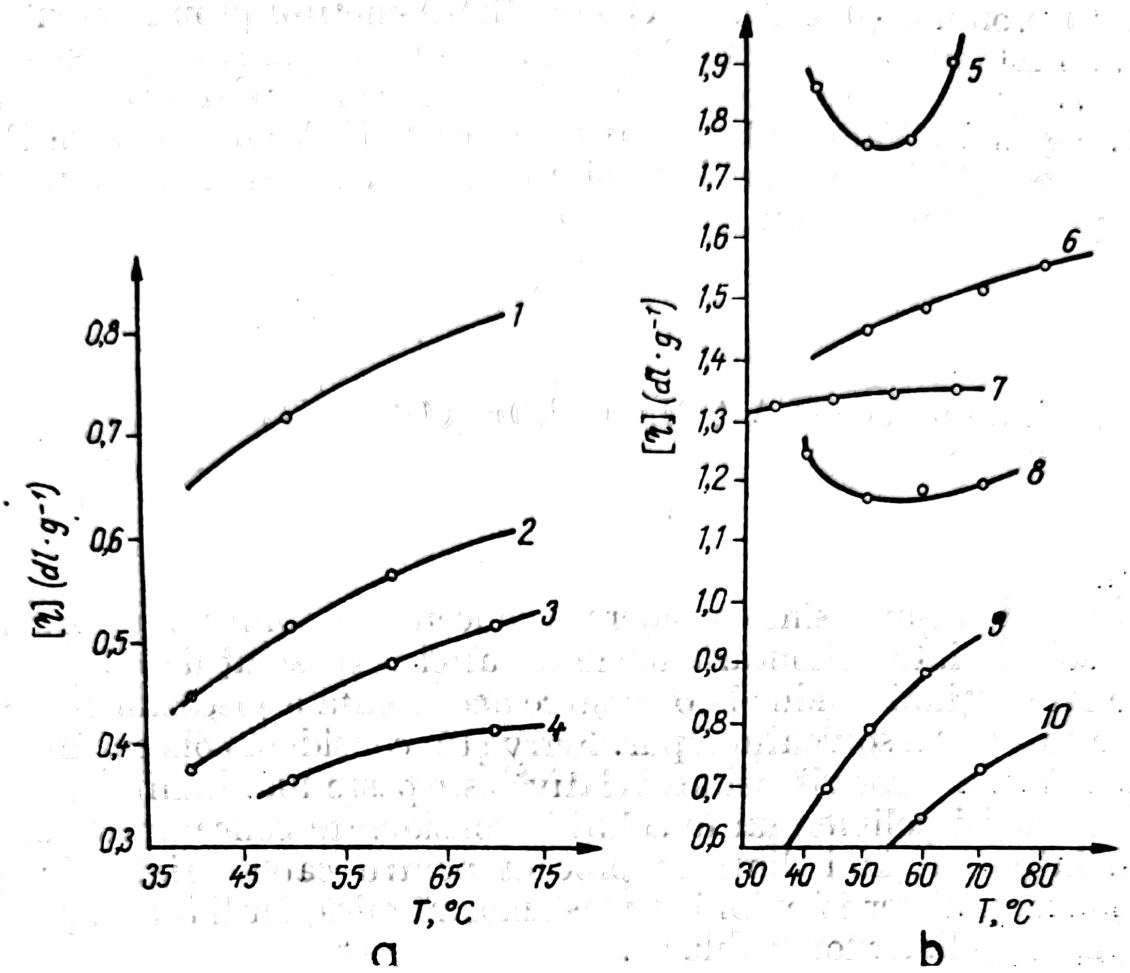


Fig. 9.19. Variația viscozității intrinseci cu temperatura pentru diferite fracțiuni de polimetilmetacrilat (*a*) și polietilmetacrilat (*b*) în diferiți solvenți:

1 — $\overline{M}_g = 5{,}758 \cdot 10^5$ în 0 — xilen; *2* — $\overline{M}_g = 5{,}768 \cdot 10^5$ în *m* — xilen; *3* — $\overline{M}_g = 5{,}768 \cdot 10^5$ în *n* — butil bromură; *4* — $\overline{M}_g = 5{,}768 \cdot 10^5$ în acetat de izoamil; *5* — $\overline{M}_n = 14{,}45 \cdot 10^5$ în *n*—butil bromură; *6* — $\overline{M}_g = 14{,}45 \cdot 10^5$ în acetat de izoamil; *7* — $\overline{M}_g = 7{,}261 \cdot 10^5$ în acetat de etil; *8* — $\overline{M}_g = 6{,}745 \cdot 10^5$ în metil-*n* propil cetonă; *9* — $\overline{M}_g = 6{,}761 \cdot 10^5$ în izopropanol; *1α* — $\overline{M}_g = 5{,}97 \cdot 10^5$ în *n* — butanol [16].

ca un solvent bun și un solvent cu temperatura θ apropiată sau mai mare decît temperatura de lucru ca un solvent rău, atunci este de așteptat ca valorile lui $[\eta]$ pentru o fracțiune dată într-un solvent dat să crească puternic cu temperatura în vecinătatea valorii θ (adică în solvenți răi) și să crească foarte puțin cu temperatura la temperaturi mai mari decît θ; acest lucru se observă în cazul probelor de PMMA (curbele *1-4*) (fig. 9.19, *a*). În cazul soluțiilor de PEMA, izopropanolul și *n*-butanolul sînt solvenți răi și de aceea $[\eta]$ crește mult cu creșterea temperaturii (curbele *9* și *10*), pe cînd, pentru solvenți buni ca metil-etil cetonă, benzen sau acetat de etil, $[\eta]$ practic nu variază cu temperatura sau chiar scade la temperaturi mari (curba *7*). Pentru unele sisteme ca PEMA —

n- butil bromură ($\theta \approx 273{,}2°K$) sau PEMA-metil-*n*-propil cetonă ($\theta \approx$ $\approx 272{,}5°K$) (curbele *5* și *8*) $[\eta]$ prezintă un minim în regiunea 40—50°C. Autorii leagă aceste comportări diferite ale sistemelor date și de constanta lui Huggins k'. Valorile lui k' atît pentru PMMA cît și pentru PEMA au fost $\approx 0{,}35$ în solvenți buni și au scăzut cu creșterea temperaturii și cu puterea solventului.

9.3. VISCOZITATEA SOLUȚIILOR CONCENTRATE DE POLIMERI

În mod obișnuit sînt considerate concentrate soluțiile în care moleculele solvite interacționează unele cu altele. În soluțiile de polimeri, aceste interacțiuni conduc la o creștere accentuată a viscozității în comparație cu aceea a solventului pur. Ferry [16] consideră concentrate soluțiile polimere a căror viscozitate relativă este peste 100. Limita inferioară a concentrației polimerului în soluțiile considerate concentrate este cuprinsă între fracțiuni dintr-un procent pentru catene rigide lungi și 10% pentru polimerii flexibili cu masă molară mică, iar limita superioară corespunde polimerilor nediluați.

În mod convențional soluțiile concentrate se clasifică [57] în soluții de concentrație moderată și soluții foarte concentrate, care includ și polimerii plastifiați și ale căror concentrații în fracții volumice de polimer depășesc 0,3.

Studiul comportării reologice a soluțiilor concentrate are o importanță practică deosebită pentru procesele de prelucrare a polimerilor, dar și una teoretică, oferind informații prețioase referitoare la structura polimerilor în soluție.

9.3.1. TEORII ASUPRA VISCOZITĂȚII SOLUȚIILOR CONCENTRATE DE POLIMERI. CONFORMAȚIA POLIMERILOR ÎN SOLUȚII CONCENTRATE

Curgerea vîscoasă a soluțiilor foarte diluate este fundamental diferită de aceea a soluțiilor concentrate de polimeri.

Existența unor macromolecule izolate poate fi admisă numai în cazul soluțiilor infinit diluate, în care, în funcție de flexibilitatea cate-

Scanned with OKEN Scanner

nelor polimere, ghemurile pot fi strînse sau întinse. De asemenea, solventul poate afecta conformaţia şi dimensiunile efective ale ghemurilor macromoleculare.

Odată cu creşterea concentraţiei, chiar la diluţie destul de mare, apar interacţiuni între macromolecule, care determină formarea unor structuri asociate. Intensitatea interacţiunilor lanţurilor macromoleculare depinde de natura solventului. Existenţa asociaţiilor în soluţiile polimerilor în solvenţi răi, s-a pus în evidenţă la determinarea masei molare prin diferite metode (osmometric, ultracentrifugare, difuzia luminii) din care au rezultat, pentru aceeaşi probă, valori foarte diferite ale masei molare în diferiţi solvenţi. Cea mai sensibilă la formarea de asociaţii macromoleculare este metoda difuziei luminii, cu ajutorul căreia s-au pus în evidenţă asociaţii în soluţiile diluate de polivinilclorură, metilceluloză etc. [57].

Creşterea concentraţiei unei soluţii de polimer conduce la creşterea interpătrunderii macromoleculelor ceea ce determină suprapunerea fragmentelor de lanţ. La concentraţii destul de mari, viscozitatea creşte rapid cu creşterea concentraţiei şi efectele forfecării devin importante.

Una din teoriile ce încearcă explicarea comportării reologice a soluţiilor concentrate de polimeri este aceea oferită de Graessley [22], care consideră că într-o soluţie concentrată supusă forfecării moleculele sînt suficient de apropiate pentru a putea apare la viteze mici unele încolăciri determinate de două condiţii de bază: o macromoleculă să se găsească în „sfera de înfăşurare" de rază R a celeilalte şi să rămînă în această sferă un timp determinat λ (figura 9.20). Dacă aceste condiţii nu sînt îndeplinite, nu apar încolăciri între macromolecule.

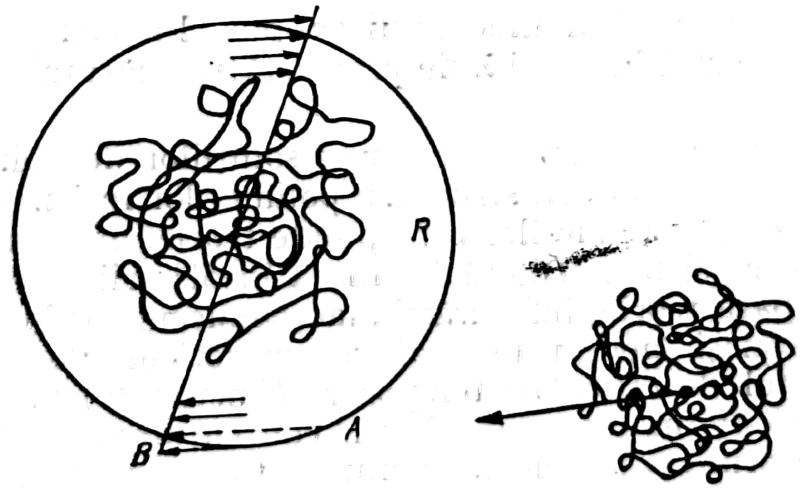


Fig. 9.20. Reprezentarea teoriei înfăşurării a lui Graessley [22].

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că în timpul deplasării determinate de gradientul de viteză aplicat, centrul de masă al macromoleculei din partea dreaptă parcurge sfera de atracție a celeilalte macromolecule, astfel apărînd înfășurarea, a cărei durată este determinată de timpul necesar parcurgerii distanței AB și care se reduce, pe măsura creșterii gradientului de viteză. Așadar creșterea gradientului de forfecare va determina reducerea densității de înfășurare a macromoleculelor, deoarece vor fi mai puține catenele ce vor rămîne în sfera de înfășurare un timp suficient de lung.

Rezultatul obținut de Graessley, $\eta/\eta_0 = f(\lambda\dot{\gamma})$, a fost asemănător celui din teoria Bueche, iar viscozitatea la viteză de forfecare zero depinde de unii parametri ca: coeficientul de frecare asociat înfășurării, densitatea de înfășurare la echilibru, raza sferei de înfășurare. Parametrul timp λ este proporțional cu λ_1 din teoria Bueche, coeficientul de proporționalitate fiind apropiat de unitate. Pentru valori $(\lambda\dot{\gamma})$ foarte mari, Graessley arată că $\eta/\eta_0 \sim (\lambda\dot{\gamma})^{-\frac{3}{4}}$ pe cînd în teoria Bueche: $\eta/\eta_0 \sim (\lambda_1\dot{\gamma})^{-\frac{1}{2}}$.

O teorie mai generală asupra structurii și viscozității soluțiilor concentrate de polimeri a dezvoltat Williams [76] care admite existența interacțiunilor intermoleculare, a căror forță este determinată de o funcție de potențial și de o funcție de distribuție a segmentelor de catenă. Rezultatul său s-a exprimat sub forma: $(\eta - \eta_s)/(\eta_0 - \eta_s) = f_1(\lambda\dot{\gamma})$, în care parametrul λ este un factor scalar, cu dimensiunile unui timp, care exprimă măsura în care gradientul de forfecare determină alungirea unei macromolecule pe direcția de curgere, deci „îngustarea" funcție de distribuție a segmentelor de catenă. Funcția $f_1(\lambda\dot{\gamma})$ este similară cu cele rezultate din alte teorii, dar la gradienți de forfecare mari, scăderea ei este mai rapidă decît în alte teorii sau observații experimentale.

O analiză profundă a modelului propus, l-a condus pe autor la stabilirea dependenței lui η_0 și λ de proprietățile măsurabile ale soluției (v. §§ 9.3.2).

În general teoriile asupra structurii soluțiilor de polimeri au fost strîns legate de acelea asupra structurii polimerilor înșiși. Astfel, teoria micelară a structurii polimerilor corespunde teoriei micelare a soluțiilor lor, considerate ca sisteme coloidale. Ideea încolăcirii catenelor în polimeri a stat la baza teoriei înfășurării macromoleculelor în soluțiile concentrate. În același mod, prin analogie cu reticulările polimerilor, a apărut conceptul de reticulări temporare (fluctuante) în soluțiile concentrate [45]. Conform acestuia, soluțiile concentrate de polimeri conțin rețele formate prin contactele temporare între macromolecule, care se desfac sub acțiunea agitației termice și a forțelor exterioare și se refac datorită interacțiunilor intermoleculare. În funcție de structura macro-

Scanned with OKEN Scanner

moleculelor şi de funcţionalitatea substituienţilor lor, reţelele reticulate au o rezistenţă diferită şi posibilitatea distrugerii lor depinde de raportul între energia structurii şi energia interacţiunii polimer-solvent. Modificările în conformaţia catenelor apar mai rapid decît desfacerea şi restabilirea contactelor între ele. Pe măsură ce apar noi contacte, altele dispar.

Rezistenţa structurilor formate de catene flexibile nepolare nu este prea mare şi de aceea ele pot fi distruse atît sub acţiunea solvenţilor buni cît şi a celor răi. De aceea soluţiile de aceeaşi concentraţie ale acestor polimeri în diferiţi solvenţi conţin reţele asemănătoare, iar viscozităţile lor sînt egale.

În cazul catenelor rigide şi mai ales al grupelor capabile de interacţiuni specifice, structurile polimere sînt foarte puternice şi numai solvenţii buni, ale căror molecule determină atît umflare inter — cît şi intrafasciculară, le pot distruge. Solvenţii răi nu au acţiune distructivă asupra reţelelor. Ca urmare viscozitatea nenewtoniană iniţială a soluţiilor în solvenţi buni, în care reţelele sînt distruse, este mai mică decît viscozitatea soluţiilor aceloraşi polimeri în solvenţi răi [57].

9.3.2. DEPENDENŢA VISCOZITĂŢII DE MASA MOLARĂ A POLIMERULUI

După cum s-a arătat, rezistenţa la curgere a unei macromolecule depinde de masa ei molară şi de concentraţia soluţiei, deci viscozitatea este sensibil influenţată de variaţia acestor mărimi.

Numeroase cercetări asupra curgerii unui mare număr de polimeri liniari cu catene flexibile au demonstrat [9, 45, 58] că dependenţa viscozităţii de masa molară poate fi reprezentată în coordonate dublu logaritmice, prin două drepte concurente, al căror punct de intersecţie corespunde masei molare critice M_c, deci gradului mediu de polimerizare critic $\bar{P}_c$. În figura 9.21 este redată o astfel de reprezentare, în care se observă şi efectul creşterii gradientului de forfecare asupra variaţiei viscozităţii cu masa molară pentru valori ale lui $M > M_c$.

Pentru polimerii flexibili liniari, Fox [17] a stabilit următoarea relaţie empirică între viscozitatea iniţială şi gradul de polimerizare:

$$\eta_0 = k_1 \bar{P}^{3,4} \text{ pentru } \bar{P} > \bar{P}_c$$

$$\eta_0 = k_2 \bar{P} \text{ pentru } \bar{P} < \bar{P}_c \qquad (9.51)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $\bar{P}$ este gradul mediu de polimerizare și k_1 și k_2 sînt constante [57]. Valorile constantelor k_2 și k_1 au fost corelate cu proprietățile (densitatea) și parametrii ce caracterizează macromoleculele (raza medie pătratică de girație, masa molară, coeficientul de fricțiune a segmentelor de lanț etc.).

Relația (9.51) se poate scrie în mod analog și în funcție de masa molară:

$$\eta_0 = k_1 M_g \text{ pentru } M_g < M_c$$
$$\eta_0 = k_2 M_g^{3,4} \text{ pentru } M_g > M_c \qquad (9.51')$$

Rezultatele experimentale obținute pentru diferiți polimeri de domenii largi de concentrații [49, 58] au demonstrat valabilitatea relațiilor (9.51), așa cum se observă în figura 9.22. Panta dreptelor corespunzătoare lui $M > M_c$ este aceeași ($= 3,4$) pentru toate concentrațiile studiate.

Bueche [9] a explicat teoretic modificarea, observată experimental, a caracterului dependenței viscozității de masa molară peste o anumită valoare critică, pentru polimerii topiți sau în soluții concentrate. Existența masei molare critice se explică prin apariția structurii complexe datorită

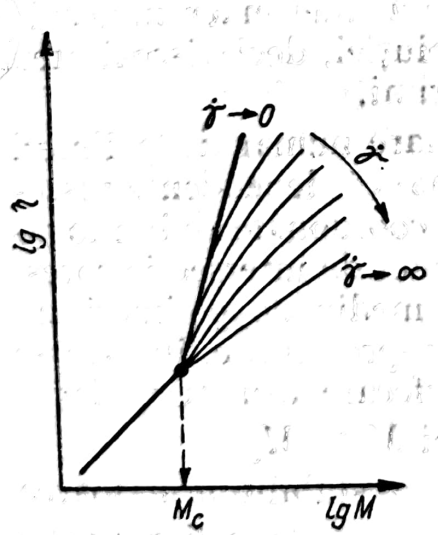


Fig. 9.21. Variația viscozității cu masa molară pentru polimerii flexibili liniari.

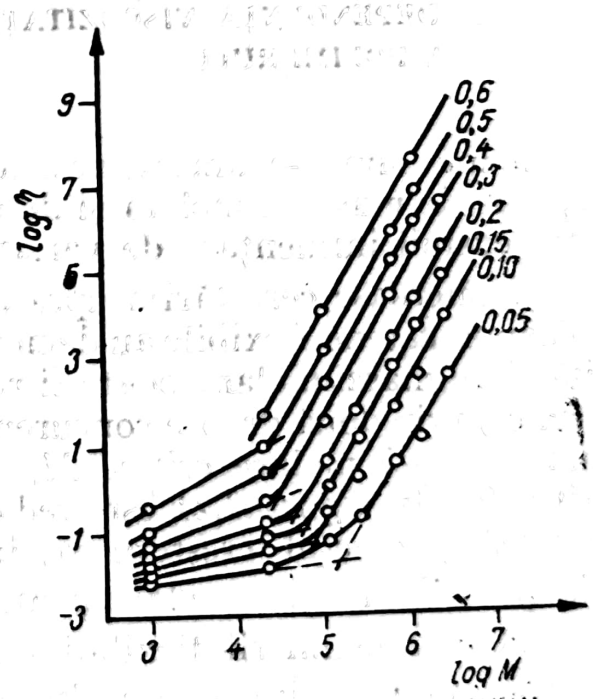


Fig. 9.22. Variația viscozității cu masa molară pentru soluții de poliizobutilenă de diferite concentrații (valorile înscrise pe curbe reprezintă concentrația soluției în fracții volumetrice).

încolăcirii macromoleculelor polimerului. Într-adevăr, accentuarea dependenței viscozității de lungimea lanțului macromolecular peste o anumită valoare a gradului de polimerizare trebuie corelată cu încolăcirile între macromolecule sau asocierile fizice dintre ele, precum și cu formarea în polimer a unor rețele spațiale fluctuante. Aceste fenomene nu apar în mod constant, avînd o durată limitată și locuri diferite de formare. Totuși, pentru un interval de timp mai lung, se poate considera că numărul de încolăciri este constant [57].

Cercetări privind viscozitatea topiturilor [8] sau a soluțiilor concentrate de polimeri [59, 60] au condus la concluzia că discontinuitatea semnalată în relația $\eta_0 - M_g$ la valoarea critică M_c nu există, iar ecuațiile (9.51) constituie asimptotele unei curbe continui. De aceea s-a propus o ecuație de forma:

$$\eta_0 = k_1 M_g + k_2 M_g^{3,4} \tag{9.52}$$

care reprezintă mai fidel datele experimentale.

Constatările experimentale privind creșterea mai accentuată decît cu puterea 3,4 a viscozității la mase molare mari, au condus la o ecuație mai generală,

$$\eta_0 = k_0' + k_1' M_g + k_2' M_g^3 + k_3^3 M_g^5 + \ldots \tag{9.53}$$

care se poate reduce, cu o bună aproximație, numai la trei termeni:

$$\eta_0 = k_1' M_g + k_2' M_g^3 + k_3' M_g^5 \tag{9.54}$$

În figura 9.23 s-au reprezentat rezultatele experimentale obținute pentru polistiren la 217°C [2] și pentru poliacetat de vinil la 40°C [44] prin comparație cu curba calculată cu ajutorul ec. (9.54). (Liniile punctate reprezintă asimptotele cu panta *1* și respectiv *3,4*). Se observă că punctele experimentale se plasează destul de exact pe curba teoretică și că pentru mase molare mari panta curbei devine aproximativ 4,5.

Atingerea valorii critice a masei molare conduce la modificarea întregului complex de proprietăți ale sistemului. Pentru determinarea valorii lui M_c a polimerilor s-au utilizat metode diverse, obținîndu-se rezultate ce diferă uneori destul de mult. Pe baza variației viscozității unor serii polimer-omoloage de masa molară, literatura prezintă valori calculate ale masei molare critice, pentru cîțiva polimeri ca: polietilenă = 4 000; polibutadienă — 5 600, poliizobutilenă — 17 000; polistiren — 35 000 polidimetilsiloxan = 29 000; polivinilacetat 22 500; polimetilmeta-

Scanned with OKEN Scanner

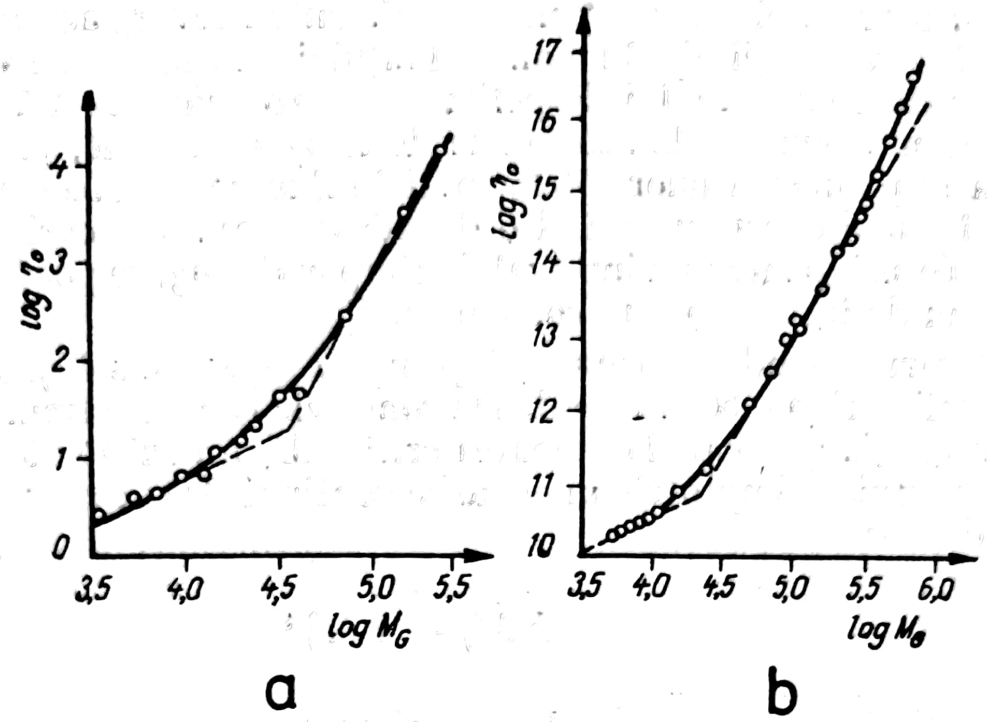


Fig. 9.23. Dependența viscozității de masa molară pentru polistiren anionic la 217°C (*a*) și pentru poliacetat de vinil la 40°C (*b*).

crilat — 27 500 etc. [69]. Bineînțeles că acestea sînt doar valori aproximative, deoarece chiar pentru același polimer se pot găsi valori ale lui M_c care diferă de două sau mai multe ori.

Întrucît peste valoarea critică a masei molare se formează în polimer o rețea de macromolacule încîlcite care se caracterizează prin interacțiuni intermoleculare slabe și deci printr-o barieră de potențial scăzută, M_c depinde foarte puțin de temperatură.

Mărimea masei molare critice trebuie considerată ca o constantă caracteristică unei serii polimer-omologe. Rezultate importante au obținut în acest sens Fox și colab. [5, 17] care au propus o dependență a viscozității inițiale de masa molară de forma:

$$\eta_0 = \frac{N_0}{6} X_c \left(\frac{X}{X_c}\right)^a \cdot \zeta(\rho) \qquad (9.55)$$

în care parametrii X și X_c sînt exprimați prin relațiile:

$$X = Z(\langle s^2\rangle_0/M)(\varphi_2/v_2) = \langle s^2\rangle_0(\varphi_2/v_a) \qquad (9.56, a)$$

$$X_c = Z_c(\langle s^2\rangle_0/M)\,(\varphi_2/v_2) \qquad (9.56, b)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde N_0 este numărul lui Avogadro; a — exponent egal cu 1,0 pentru $X < X_c$ și 3,4 pentru $X > X_c$; $\zeta(\rho)$ — coeficient de corecție care depinde de densitatea ρ a sistemului;

Z — numărul de atomi de carbon din catena principală;
Z_c — numărul de atomi de carbon critic;
$\langle s^2 \rangle_0$ — raza medie pătrată a ghemului macromolecular în solvent teta;
φ_2 — fracția volumică de polimer în sistem;
$v_a = v_2(M/Z)$ — volumul calculat pe atomul din catena principală;
v_2 — volumul specific al sistemului.

În condiții izoterme, pentru polimerii la care $X > X_c$, densitatea nu depinde de masa molară (v. §§ 10.2.2), dar pentru $X < X_c$, densitatea este funcție de masa molară, deci trebuie introdus coeficientul de corecție $\zeta(\rho)$. De asemenea, în cazul soluțiilor, trebuie să se țină seama de variația densității lor cu diluția.

Concluzia cea mai importantă a acestei teorii este că valoarea critică X_c este un parametru universal pentru un grup mare de polimeri, ceea ce s-a pus în evidență pe cale experimentală [5, 17].

9.3.3. DEPENDENȚA VISCOZITĂȚII SOLUȚIILOR CONCENTRATE DE POLIMERI DE CONCENTRAȚIE

Viscozitatea unei soluții de polimer variază mult cu concentrația, de la cîteva sutimi de poises (viscozitatea solventului), pînă la circa 10^{13} poises (viscozitatea polimerului). Măsurarea unor valori atît de diferite este greu de realizat, necesitînd utilizarea unei serii de instrumente specifice fiecare pentru un domeniu limitat de viscozități.

În figura 9.24 s-a reprezentat o curbă completă de variație a viscozității unei soluții de poliizobutilenă în toluen, la 20°C, pe întreg domeniul de concentrații, obținută prin măsurători cu două aparate diferite (pînă în punctul A — cu ajutorul unui viscozimetru rotativ și dincolo

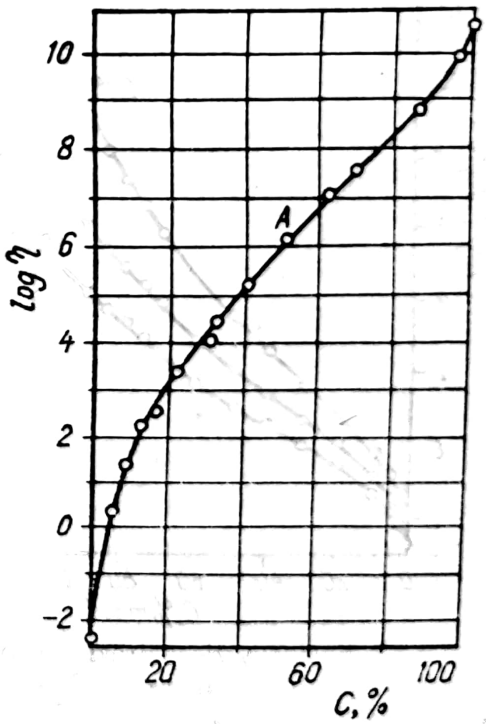


Fig. 9.24. Dependența log η de compoziție, pentru soluțiile de poliizobutilenă în toluen, la 20°C

de punctul *A*, deci pentru concentrații mari în polimer, cu ajutorul unui plastometru. Punctul *A* corespunde măsurătorii efectuate cu ambele instrumente) [57]. O asemenea curbă este tipică pentru soluțiile de polimeri cu catene flexibile în orice solvent. Viscozitatea soluțiilor de polimeri cu catene rigide crește mai rapid în domeniul concentrațiilor foarte mari, dacă temperatura la care se fac măsurătorile este apropiată sau sub temperatura de vitrifiere.

În figura 9.25 s-au reprezentat curbele de variație a viscozității cu concentrația pentru soluții de poliacrilat de metil în dietilftalat la diferite temperaturi [20], observîndu-se creșterea pantei curbelor odată cu scăderea temperaturii, deci cu apropierea sistemului de starea sticloasă.

Creșterea bruscă a viscozității apare la o concentrație mai mică în solvenți răi decît în cei buni (figura 9.26), ceea ce se explică prin forța diferită a interacțiunilor intermoleculare în solvenți de diferite puteri (v. §§ 9.3.1).

Concentrația soluției influențează și dependența viscozității de masa molară (v. fig. 9.22). Astfel, s-a constatat că punctul de intersecție a celor două linii de pante diferite se deplasează spre valori mai mari ale masei molare pe măsura scăderii concentrației soluției, astfel

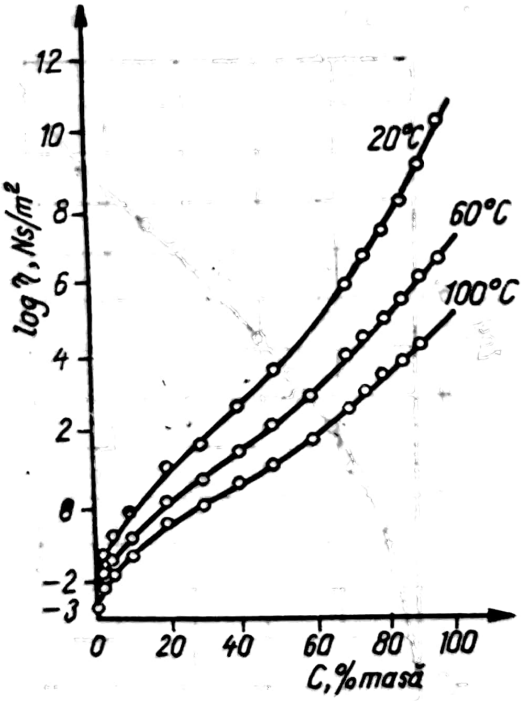


Fig. 9.25. Variația viscozității cu concentrația pentru soluții de poliacrilat de metil în dietilftalat la 20, 60 și 100°C [20].

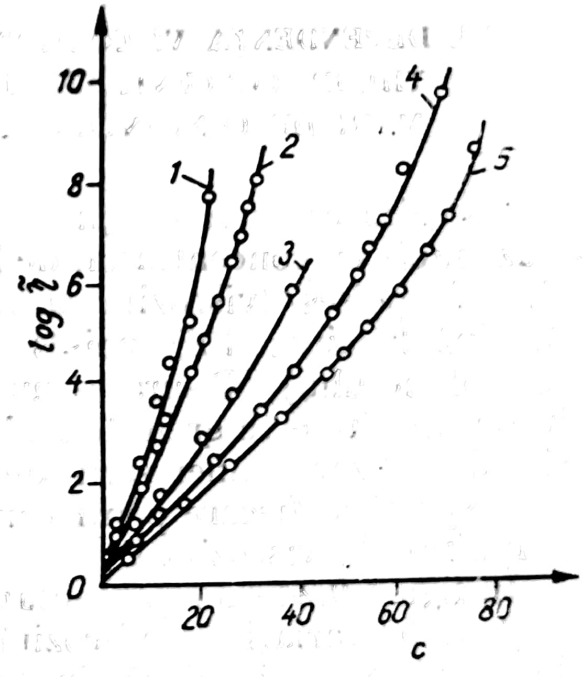


Fig. 9.26. Dependența viscozității de concentrație pentru soluțiile de polistiren în diferiți solvenți:

1 — decalină; *2* — toluen; *3* — amestec etil benzen și decalină 25 : 75; *4* — tetraclorură de carbon; *5* — ciclohexan [69].

Scanned with OKEN Scanner

încît produsul între lungimea critică a catenei și concentrație $P_c \cdot c$ rămîne aproximativ constant. Valoarea acestui produs depinde și de natura polimerului: cu cît catena macromoleculară este mai rigidă, cu atît produsul $P_c \cdot c$ este mai mic. De exemplu, pentru soluții de poliizobutilenă, acest produs este egal cu 180, pe cînd pentru soluțiile de polivinilalcool are valoarea 80. Constanța valorii acestui produs dovedește că odată cu creșterea lungimii lanțului macromolecular scade concentrația la care apare formarea intensivă a structurii complexe în soluție.

Se definește în cazul soluțiilor de polimeri, o concentrație critică c_c, a cărei valoare corespunde creșterii bruște a variației viscozității cu concentrația polimerului în soluție. Determinarea concentrației critice este condiționată de modul de reprezentare a datelor experimentale. În figura 9.27 se observă că, pentru aceleași rezultate experimentale, dependența $\log \eta - \log c$ este o curbă continuă, iar reprezentarea funcției $\log (\eta_0 - \eta_s) - \log c$ conduce la obținerea a două drepte concurente, al căror punct de intersecție corespunde concentrației critice.

S-au făcut numeroase încercări de stabilire a unei relații analitice între viscozitate și concentrație, obținîndu-se ecuații empirice care concordă destul de bine cu rezultatele experimentale.

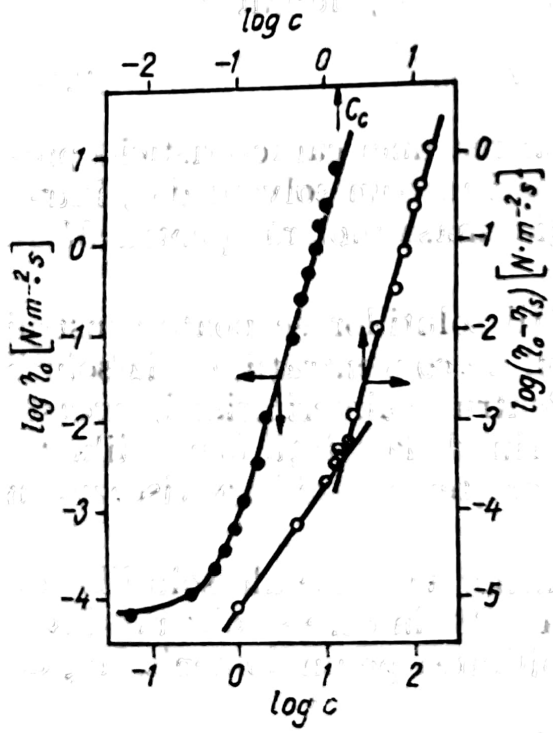


Fig. 9.27. Dependența viscozității de temperatură pentru soluțiile de polistiren ($\overline{M}_v = 4{,}9 \cdot 10^5$) în benzen [69].

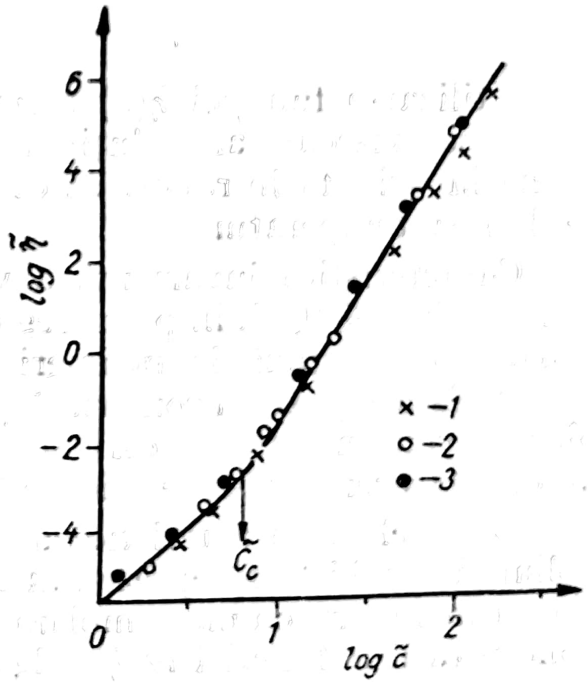


Fig. 9.28. Caracteristica universală a viscozității soluțiilor de polibutadienă cu distribuție îngustă a masei molare în metilnaftalină. Masa molară a probelor:

1 — $1{,}5 \cdot 10^5$; 2 — $2{,}4 \cdot 10^5$; 3 — $3{,}6 \cdot 10^5$.

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitatea inițială a soluțiilor concentrate de polimeri poate fi legată de concentrația și masa molară printr-o relație de puteri, de forma [69]:

$$\eta_0 = Kc^{\alpha}M^{\beta} \tag{9.57}$$

unde K, α și β sînt constante. Pentru polimerii liniari flexibili, α și β pot atinge valorile 5 ... 7 și respectiv 3,5. Pînă la concentrații destul de mari, coeficienții α și β variază astfel încît raportul β/α rămîne constant și apropiat ca valoare de exponentul a din formula Mark-Houwink. În condiții teta, raportul β/α este apropiat de 0,5, crescînd, odată cu trecerea la solvenți buni, pînă la valoarea 1. Pentru polimerii rigizi, mărimea α la temperaturi constante, crește rapid cu concentrația, atingînd valori în jur de 15—17, pe cînd β nu depășește 3,5. De aceea, pentru asemenea soluții, corelația mărimilor β/α și a este valabilă numai pînă la concentrații nu prea mari.

Întrucît forța interacțiunilor intermoleculare într-o soluție concentrată este determinată în principal de concentrație, masa molară și natura solventului, se consideră că produsul adimensional $c[\eta] = \tilde{c}$ ar reprezenta o concentrație redusă, parametru cu ajutorul căruia se pot urmări proprietățile viscoase ale soluțiilor de polimeri. În mod corespunzător, s-a introdus noțiunea de viscozitate redusă, definită:

$$\tilde{\eta} = \eta_{sp}/\tilde{c} = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s\tilde{c} \tag{9.58}$$

Utilizarea funcției $\tilde{\eta}(\tilde{c})$ permite obținerea unei caracteristici a proprietăților vîscoase ale soluțiilor de polimeri într-un solvent dat, într-o formă invariantă în raport cu concentrația, masa molară (pentru $M > M_e$) și temperatură.

Caracteristica invariantă a viscozității soluțiilor se poate construi pentu polimeri flexibili pe întreg domeniul de concentrații, de la soluții foarte diluate, pînă la polimeri puri. Pentru polimerii rigizi, această caracteristică poate fi construită pe domeniul de la soluții foarte diluate, pînă la concentrația la care se observă creșterea rapidă a viscozității datorită trecerii în stare sticloasă.

O astfel de caracteristică a proprietăților vîscoase ale soluțiilor de polimeri flexibili s-a reprezentat în figura 9.28, în care se observă invarianța în raport cu masa molară și valabilitatea pe un domeniu larg de concentrații a funcției $\lg \tilde{\eta} - \lg \tilde{c}$.

Pentru obținerea unei caracteristici de viscozitate invariantă și în raport cu natura solventului, este necesară introducerea în argumentul funcției a parametrului $K = \frac{K'}{2,3}$, unde mărimea K' reprezintă

Scanned with OKEN Scanner

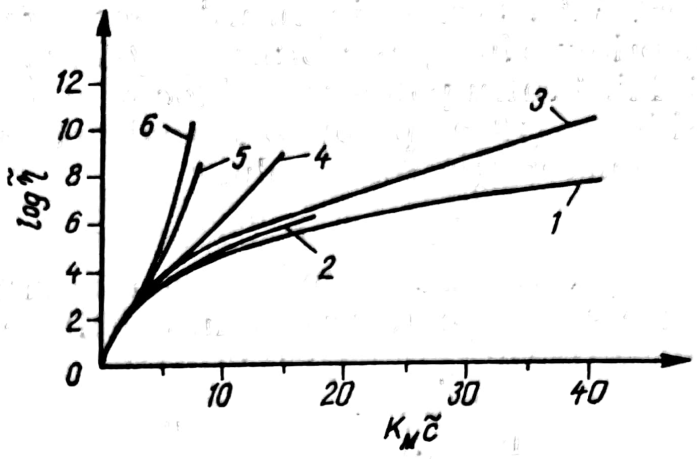


Fig. 9.29. Caracteristica universală a proprietăților vîscoase ale soluțiilor de polimeri:

1 — polibutadienă; *2* — polidimetilsiloxan; *3* — poliizobutilenă; *4* — acetat de celuloză; *5* — polivinilacetat; *6* polistiren.

constanta din ecuația lui Martin [v. ec. (9.34)]. În figura 9.29 s-au reprezentat funcțiile $\eta(K\tilde{C})$ pentru diferiți polimeri sub formă de soluții într-o gamă largă de solvenți [69].

Analiza modelului lui Williams [77] a condus la relații de dependență a lui η_0 și λ[v. §§ 9.3.1] de concentrație și masa molară. Astfel, viscozitatea la forfecare nulă poate fi exprimată prin:

$$\eta \sim (cM^{0,625})^2 F^{1,5}(c) \tag{9.59}$$

unde $F(c)$ este o funcție de concentrație, iar parametrul de timp λ depinde de concentrație după o relație de forma:

$$\lambda \sim (\eta_0 - \eta_s)/c^2 TF(c) \tag{9·60}$$

spre deosebire de teoria Bueche, care arată că $\lambda_1 \sim M(\eta_0 - \eta_s)/cT$. Rezultatele experimentale au confirmat proporționalitatea între λ și $1/c^2$ mai curînd decît $\lambda_1 \sim 1/c$, însă teoria Bueche este mai realistă în ceea ce privește dependența lui λ_1 de M [39].

Dependența de concentrație a viscozității inițiale a soluțiilor de polimeri a fost analizată și pe baza teoriei volumului liber, obținîndu-se ecuații teoretice care concordă adesea destul de bine cu datele experimentale.

Volumul liber al unui lichid reprezintă spațiile goale dintre molecule ce apar datorită unei împachetări a moleculelor. Interpretarea teoretică a diluării unui sistem polimer se bazează pe corelarea scăderii viscozității cu creșterea volumului liber relativ datorită adăugării în polimer a unui solvent al cărui volum liber este mai mare decît volumul liber al polimerului.

Scanned with OKEN Scanner

Volumul liber relativ v_1 al unei soluții de concentrație c_s și temperatură T se exprimă printr-o funcție de forma $v_{lc}=f(T, c_s)$ unde c_s este concentrația solventului. Pentru polimerii în bloc relația este $v_1 = f(T, 0)$.

Fujita și Kishimoto [19] au propus o dependență liniară a volumului liber relativ v_l de concentrație solventului c_s:

$$v_{l_c} = v_l + \beta c_s \tag{9.61}$$

unde β este un parametru care depinde de natura sistemului polimer-solvent. Relația aceasta se poate scrie și într-o altă formă:

$$\frac{v_l^2 \ln a_c}{1 + v_l \ln a_c} = -\beta c_s. \tag{9.62}$$

în care a_c este un coeficient de corecție pentru concentrație, definit prin:

$$\ln a_c = \ln\left(\frac{\eta_{0c}}{\eta_0}\right) = v_{l_c}^{-1} - v_l^{-1}$$

η_{0c} și η_0 fiind viscozitățile inițiale ale soluției și respectiv polimerului.

Plecînd de la ideea aditivității volumelor libere ale polimerului și solventului și de la dependența acestora de temperatură, Bueche și Kelley [29] au obținut o ecuație de forma:

$$\ln \eta/B = 4 \ln d_2 \{\varphi_2 [0{,}025 + 4{,}8 \cdot 10^{-4} (T - T_g)] + (1 - \varphi_2) [0{,}025 + \alpha_s (T - T_g')]\} \tag{9.63}$$

unde η este viscozitatea soluției; d_2 —densitatea sau concentrația masică a polimerului în soluție; φ_2 — fracția volumică a polimerului în soluție; α_s — coeficientul de dilatație termică a solventului; T_g și T_g' — temperaturile de tranziție sticloasă a polimerului și respectiv a solventului.

Această ecuație a fost verificată pentru un număr mare de sisteme, obținîndu-se o bună concordanță cu rezultatele experimentale (de exemplu pentru soluții de poliizobutilenă). Unele cazuri de nepotrivire între rezultatele teoretice și experimentale (exemplu pentru polistiren și PMMA) se datoresc faptului că în realitate volumele libere nu sînt aditive, așa cum s-a considerat în elaborarea ecuației (9.63).

9.3.4. INFLUENȚA NATURII SOLVENTULUI

Viscozitatea soluțiilor de polimeri depinde atît de fracția volumică de solvent cît și de natura acestuia. În acest caz prezintă importanță deosebită viscozitatea solventului și afinitatea sa termodinamică față de polimer.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă doi solvenţi au aceeaşi afinitate faţă de polimer, dar viscozităţile lor diferă foarte mult, viscozitatea soluţiei va fi cu atît mai mare cu cît este mai vîscos solventul. Pentru solvenţii cu viscozităţi egale, calitatea lor prezintă importanţă, efectul ei asupra viscozităţii depinzînd de flexibilitatea catenelor polimerului dizolvant.

În cazul polimerilor cu catene foarte flexibile, cum este polidimetilsiloxanul, viscozitatea absolută a soluţiilor concentrate este practic independentă de puterea solventului, dar viscozităţile lui relativă şi intrinsecă scad în solvenţi răi [57]. Pentru soluţiile polimerilor cu catene mai puţin flexibile, ca în cazul poliizobutilenei, viscozitatea este aceeaşi atît în solvenţi buni cît şi în solvenţi răi. Diferenţele ce apar între curbele din figura 9.30, *a*, la mijlocul domeniului de concentraţii ,se datoresc unor diferenţe între viscozitatea solvenţilor utilizaţi. Pentru fracţii volumice ale polimerului în soluţie $\varphi_2 > 0{,}15$, viscozitatea relativă a sistemului este independentă de puterea solventului.

Viscozitatea absolută a soluţiilor de polimeri cu catene rigide cum este polistirenul, poare diferi printr-un factor egal cu 20—30 în solvenţi buni faţă de solvenţi răi, pentru aceeaşi valoare a concentraţiei (figura

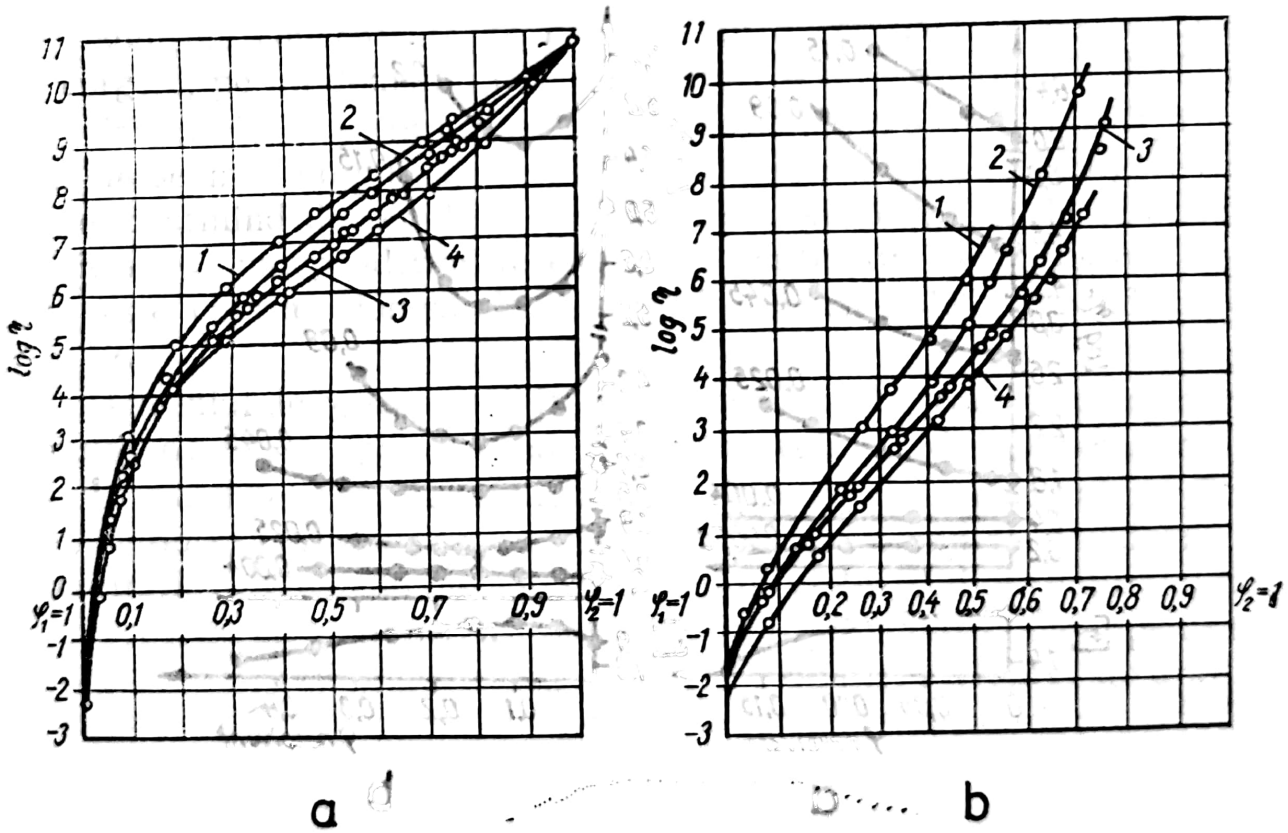


Fig. 9.30. Variaţia viscozităţii soluţiilor de polimeri în funcţie de fracţia lor volumică în diferiţi solvenţi, la 20°C:

— soluţii de poliizobutilenă în: *1* — decalină; *2* — ciclohexan; *3* — izooctan; *4* — toluen; *b* — soluţii de polistiren în: *1* — decalină; *2* — tetraclorură de carbon; *3* — etilbenzen; *4* — acetat de etil [57].

Scanned with OKEN Scanner

9.30, *b*). Viscozitatea relativă a soluțiilor de polistiren cu concentrații corespunzătoare pentru $\varphi_2 < 0{,}15$ scade cu scăderea puterii solventului, odată cu creșterea concentrației, diferențele între viscozitatea soluțiilor în solvenți buni și răi se micșorează și devin nule pentru $\varphi_2 \cong 0{,}15$—$0{,}18$.

Efectul calității solventului asupra viscozității soluțiilor concentrate de polimeri este mult mai pronunțat în cazul polimerilor cu catene foarte rigide, cum sînt poliacrilații și esterii celulozici. Astfel, de exemplu, viscozitatea absolută a soluțiilor de acetat de celuloză 25% în diferiți solvenți poate să fie de 10 000 ori mai mare în solvenți răi decît în solvenți buni. Viscozitatea relativă a unor astfel de soluții scade odată cu scăderea puterii solventului numai în domeniul diluțiilor mari, iar peste $\varphi_2 = 0{,}004$, aceasta crește odată cu adăugarea solventului rău.

În figura 9.31 s-a reprezentat variația viscozității relative a soluțiilor de acetat de celuloză în amestec de tetracloretan și octan (*a*) și amestec de tetracloretan și butanol (*b*) cu fracția volumetrică de nesolvent sau de solvent rău în amestecul de solvent. Se observă accentuarea

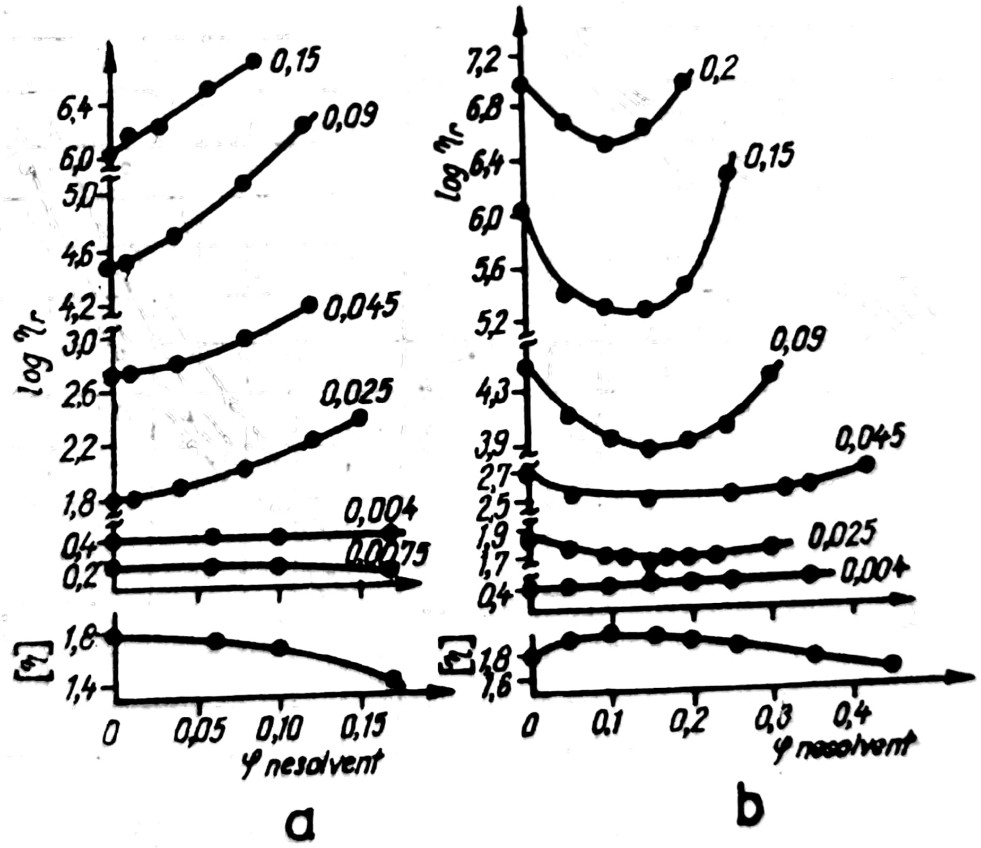


Fig. 9.31. Dependența viscozității relative a soluțiilor de acetat de celuloză în amestec de diferiți solvenți, în funcție de fracția volumică de nesolvent sau solvent rău (Cifrele de pe curbe reprezintă fracția volumică de polimer în soluție) [59].

minimului curbelor (figura 9.31, *b*) odată cu creşterea concentraţiei polimerului în soluţie [70].

Aceste valori minime ale viscozităţii soluţiilor concentrate de esteri celulozici în solvenţi buni prezintă o importanţă deosebită pentru procesele în care sînt utilizate.

Natura solventului influenţează de asemenea şi asupra comportării reologice a soluţiilor concentrate de polimeri, curbele lor de curgere avînd forme diferite în diferiţi solvenţi (v. §§ 9.3.5).

9.3.5. EFECTUL FORFECĂRII ASUPRA VISCOZITĂŢII SOLUŢIILOR CONCENTRATE DE POLIMERI

9.3.5.1. Curbele de curgere ale soluţiilor concentrate

Soluţiile concentrate de polimeri au o comportare nenewtoniană în curgere, pe un domeniu larg de eforturi şi de gradienţi de forfecare.

Caracteristica esenţială a soluţiilor de polimeri o constituie faptul că, spre deosebire de topituri, acestea prezintă adesea curbe de curgere complete, conţinînd domeniile de viscozitate maximă (η_0) şi de viscozitate minimă (η_∞) independente de efortul şi gradientul de forfecare, între care este cuprins domeniul viscozităţii „structurale", dependentă de τ şi $\dot{\gamma}$.

Domeniul de concentraţii în care se obţin curbe complete de curgere depinde de natura polimerului şi a solventului şi de temperatură.

În cazul soluţiilor concentrate de polimeri liniari cu catene flexibile, se obţin curbe de curgere incomplete (conţinînd numai domeniul viscozităţii newtoniene iniţiale şi domeniul viscozităţii structurale) atît în solvenţi răi cît şi în solvenţi buni, pentru o gamă largă de temperaturi. În aceste soluţii viscozitatea structurală în diferiţi solvenţi este aproximativ aceeaşi. O asemenea comportare manifestă soluţiile de poliizobutilenă, caracterizată printr-o mare flexibilitate a catenelor polimere [57].

Polimerii liniari au flexibilitate redusă, cum este polistirenul, în soluţii concentrate prezintă astfel de curbe incomplete de curgere numai în solvenţi buni (etilbenzen şi benzen) (figura 9.32, *a*), pe cînd în solvenţi răi (ciclohexan şi decalină), în care interacţiunile între catene sînt

Scanned with OKEN Scanner

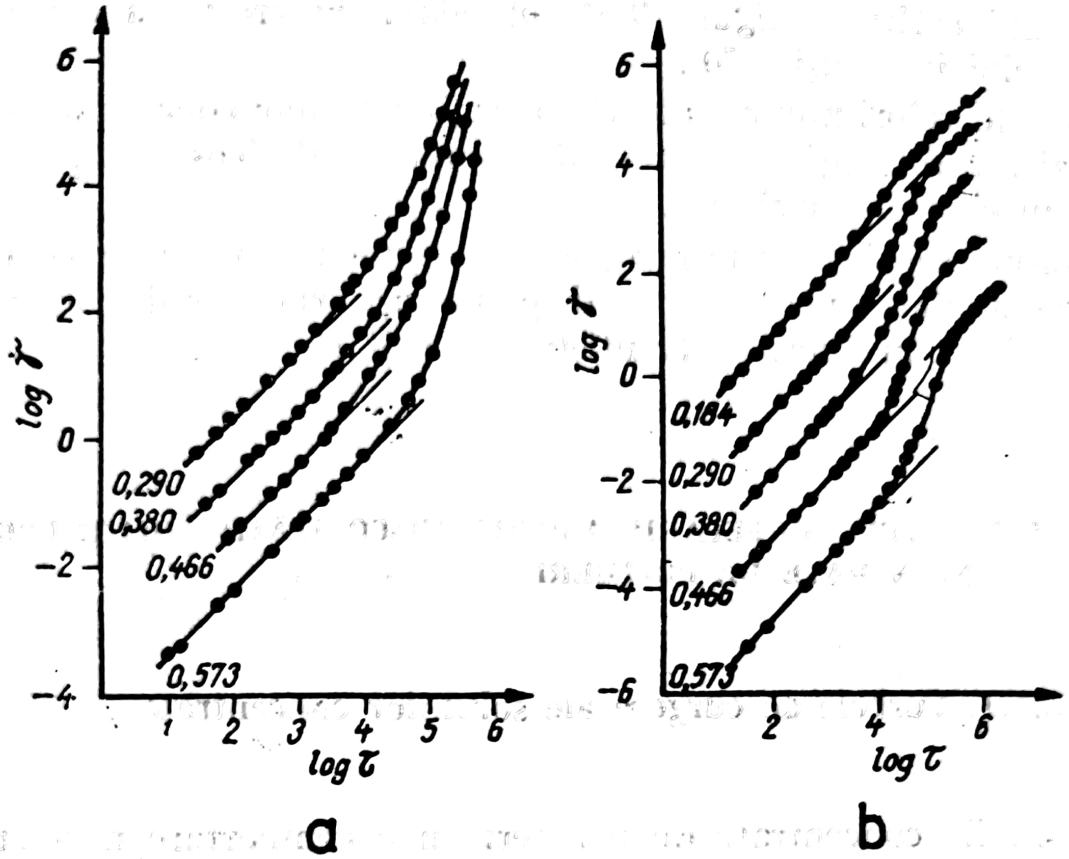


Fig. 9.32. Curbele de curgere ale soluțiilor de polistiren în: *a* — etilbenzen și *b* — decalină. Numărul de pe curbe reprezintă concentrația polimerului în fracții volumice [15].

puternice, prezintă curbe de curgere complete (figura 9.32, *b*), pe un domeniu larg de concentrații.

Studiind influența temperaturii asupra curbelor de curgere ale PS, s-a constatat [15] că apariția anomaliei viscozității are loc la temperaturi joase și se accentuează odată cu scăderea temperaturii (figura 9.33) și cu înrăutățirea solventului. Aceasta se explică prin formarea unor asociații puternice și rigide de macromolecule.

Curbele complete de curgere sînt caracteristice soluțiilor de polimeri cu catene rigide, cum este de exemplu acetatul de celuloză atît în solvenți răi cît și în solvenți buni, pentru o gamă largă de concentrații.

Diferențele între comportarea în curgere a polimerilor discutați în diferiți solvenți se pot explica și pe baza curbelor reprezentînd variația energiei de activare a curgerii (figura 9.34), din care se observă că valorile lui E sînt mai mari în solvenții răi, în care interacțiunile între catenele macromoleculare sînt mai puternice.

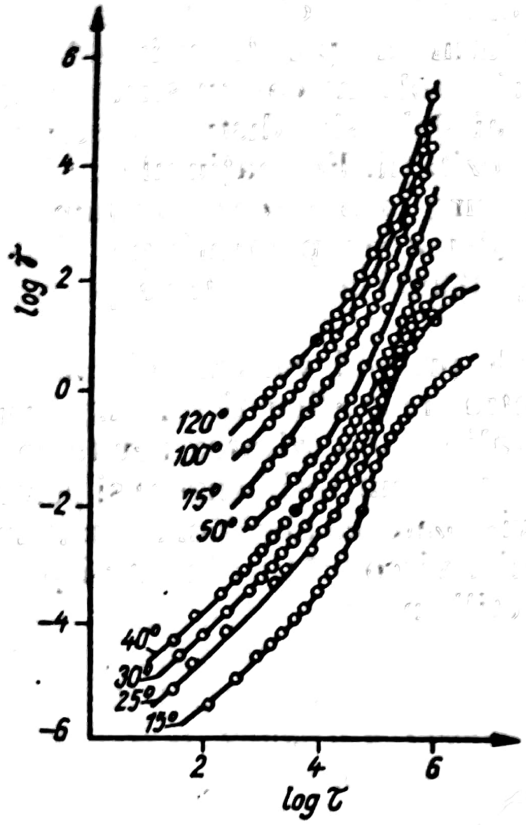


Fig. 9.33. Curbele de curgere ale soluţiilor de polistiren în decalină ($\varphi_2 = 0{,}573$) la diferite temperaturi [15]:

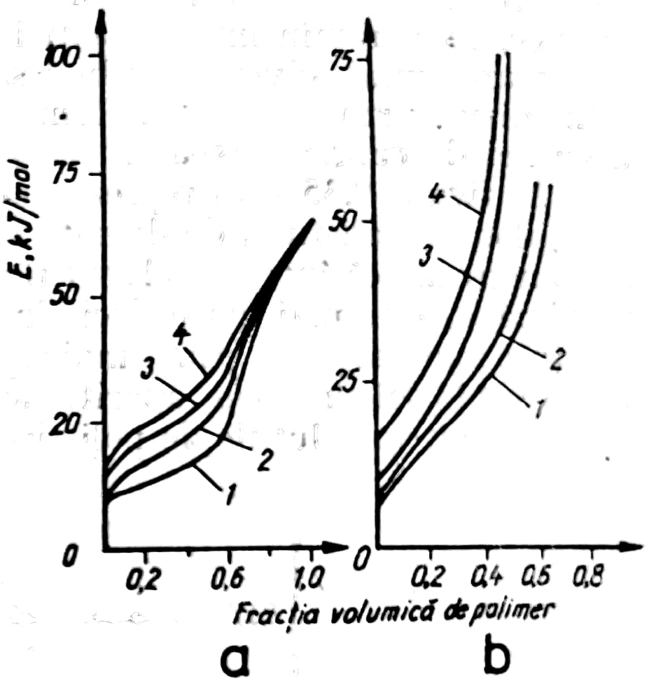


Fig. 9.34. Energia de activare a curgerii soluţiilor de polimeri:

a — poliizobutilenă în: *1* — toluen; *2* — izooctan; *3* — tetraclorură de carbon; *4* — ciclohexan; *b* — polistiren în: *1* — acetat de etil; *2* — etilbenzen; *3* — tetraclorură de carbon; *4* — decalină [69].

9.3.5.2. Variaţia viscozităţii cu efortul şi cu gradientul de forfecare

Efortul de forfecare aplicat unei soluţii concentrate de polimeri va determina distrugerea anumitor structuri prezentate în soluţie şi orientarea macromoleculelor şi a elementelor rezultate prin desfacerea asociaţiilor. Acest proces se traduce printr-o scădere a viscozităţii care corespunde ramurei mijlocii a curbei de curgere. Viscozitatea newtoniană minimă se poate datora fie formării unei structuri perfect orientate, fie prezenţei unor formaţiuni structurale puternice, pe care efortul de forfecare nu le poate distruge [1].

Poliizobutilena, de exemplu, formează asociaţii slabe, care pot fi toate distruse sub influenţa oricărui solvent şi efort de forfecare, chiar la temperatura camerei, determinînd scăderea bruscă a viscozităţii, curbei de curgere lipsindu-i porţiunea corespunzătoare viscozităţii newtoniene minime.

Scanned with OKEN Scanner

Aceeaşi comportare s-a observat în soluţiile de polistiren în solvenţi buni, în care structurarea este slabă. Soluţiile de polistiren în solvenţi răi şi soluţiile de acetat de celuloză în orice solvent conţin structuri de puteri diferite. Formaţiunile structurale mai slabe sînt distruse de efortul de forfecare, ceea ce duce la scăderea viscozităţii. Formaţiunile mai puternice, însă, rămîn intacte, astfel încît curg la o viscozitate minimă. Adăugarea unui solvent mai bun sau creşterea temperaturii pot determina distrugerea şi a acestor formaţiuni şi atunci cea de a treia porţiune a curbei de curgere dispare.

În figura 9.35 s-au reprezentat datele privind variaţia viscozităţii soluţiilor de polistiren de diferite concentraţii, în diferiţi solvenţi, care demonstrează că într-un solvent rău (decalină) viscozitatea newtoniană maximă η_0 este mai mare decît în solventul bun (etilbenzen) şi pentru soluţiile în decalină se atinge mai repede viscozitatea newtoniană minimă η_∞, decît în solvent bun, apariţia anomaliei viscozităţii fiind mai puţin bruscă decît în soluţiile de polistiren în etilbenzen.

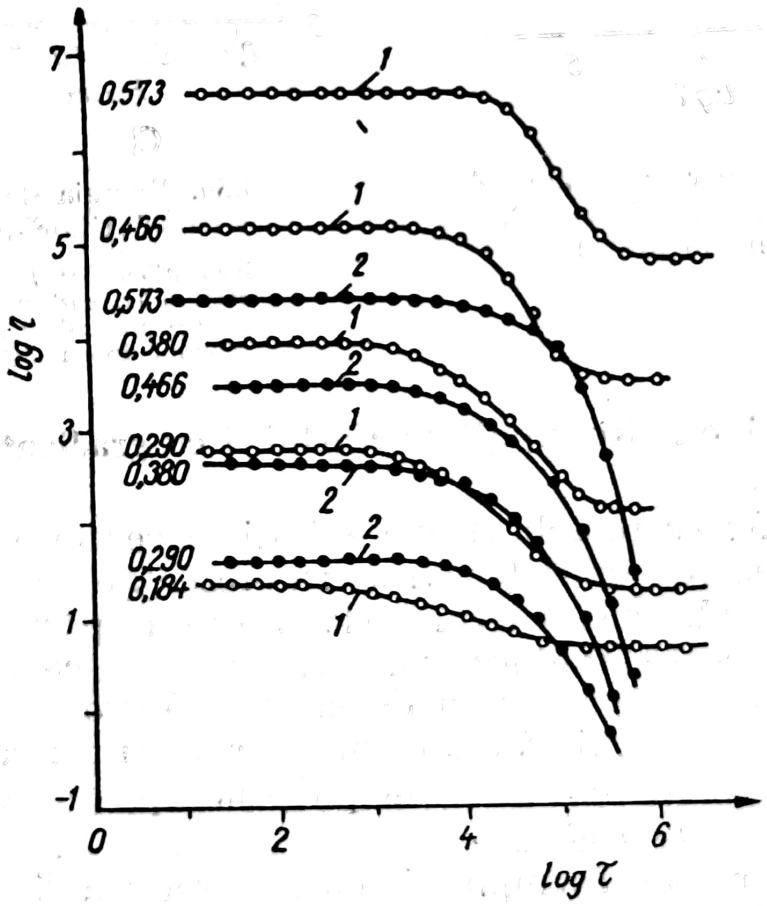


Fig. 9.35. Dependenţa viscozităţii soluţiilor de polistiren de efortul de forfecare la 25°C. Curbele *1* — soluţii în decalină, curbele 2 — soluţii în etilbenzen. Numerele de pe curbe corespund fracţiei volumice de polimer în soluţie [15].

Scanned with OKEN Scanner

Curbele de curgere complete pot fi reprezentate şi sub formă liniară, dacă se utilizează coordonate corespunzătoare. Astfel de coordonate sînt produsul ($\tau\dot{\gamma}$) ş funcţia:

$$\Phi = \frac{\lg \eta - \lg \eta_\infty}{\lg \eta_0 - \lg \eta_\infty}$$

Utilizarea produsului ($\tau\dot{\gamma}$) ca parametru al stării de deformaţie a soluţiei de polimer se bazează pe simetria curbelor de curgere, pentru care este valabilă relaţia (9.44).

Un exemplu elocvent îl constituie reprezentarea curbelor de curgere pentru soluţiile de poliizobutilenă în decalină în coordonate $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ (*a*) şi în coordonate $\Phi - \tau\dot{\gamma}$ (*b*) din figura 9.36. Se observă că datele experimentale la diferite concentraţii se plasează (fig. 9.36, *b*) într-un domeniu liniar îngust limitat de două drepte paralele. Utilizarea figurii 9.36, *b* dă posibilitatea efectuării unei extrapolări a datelor experimentale pentru o concentraţie a soluţiei sau pentru anumite condiţii de deformare. În aceste cazuri trebuie să se cunoască viscozitatea newtoniană maximă şi o valoare a viscozităţii în regim de curgere nenewtoniană. Din graficul în coordonate ($\tau\dot{\gamma}$) — Φ se poate găsi uşor valoarea lui η_∞

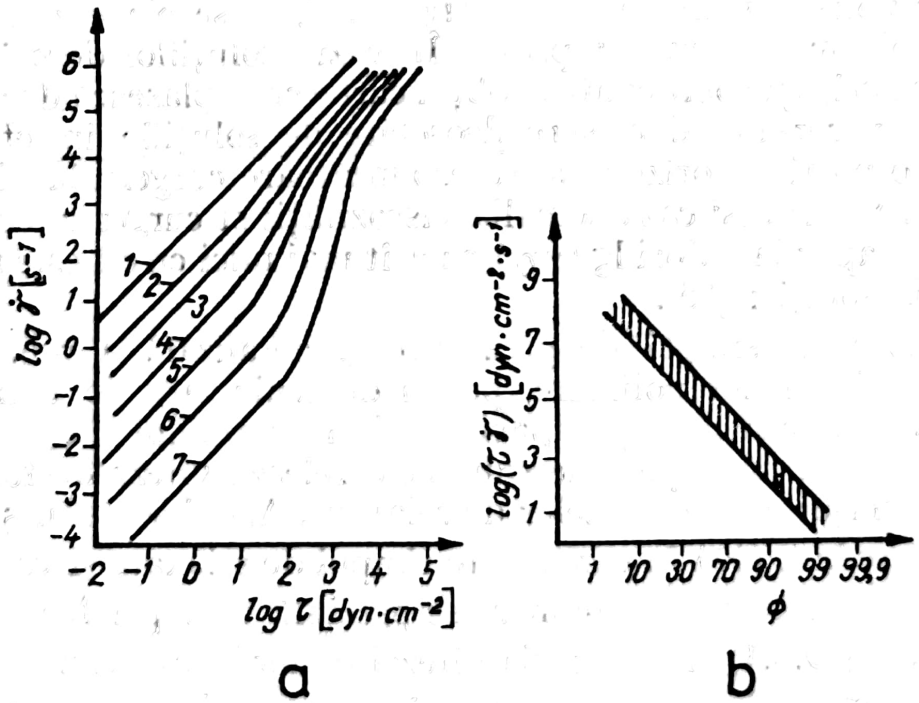


Fig. 9.36. Curbele de curgere ale soluţiilor de poliizobutilenă în decalină:

a — în coordonate logaritmice; *b* — în coordonate log ($\tau\dot{\gamma}$) — Φ. Concentraţia polimerului în soluţie (% masă): *1* — 0; *2* — 0,5; *3* — 1; *4* — 2; *5* — 3; *6* — 5; *7* — 9 [69].

Scanned with OKEN Scanner

dacă se cunosc η_0 și o altă valoare oarecare η. Din nefericire, însă, această metodă de liniarizare a datelor experimentale nu se poate aplica în toate cazurile soluțiilor de polimeri [69].

Variația viscozității sistemelor polimere supuse deformării se poate aprecia ușor din raportul între viscozitatea într-un regim de forfecare dat și viscozitatea maximă η/η_0. Acest raport reprezintă o apreciere cantitativă a abaterii proprietăților sistemului de la starea limită corespunzătoare condițiilor de forfecare nulă. Dacă proprietățile viscoase ale sistemului sînt descrise printr-o curbă completă de curgere, atunci starea sistemului pentru un regim de deformare dat se exprimă prin raportul $(\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty)$.

S-au propus numeroase metode de sistematizare și de generalizare a rezultatelor referitoare la viscozitatea sistemelor polimere. Astfel, de exemplu, Bueche [9] a arătat că reprezentarea în coordonate $\lg(\eta/\eta_0) - \lg(\dot{\gamma}\eta_0/\varphi_2 T)$ a datelor pentru soluțiile de diferite concentrații și la diferite temperaturi, conduce la obținerea unei curbe medii unice (figura 9.37, *a*), față de care abaterea cea mai mare nu depășește $\pm$ 20%. Vinogradov și Malkin [71] au găsit că reprezentînd în coordonate $\lg(\eta/\eta_0) - \lg(\dot{\gamma}\eta_0)$ datele pentru topiturile de polimeri, se obține o caracteristică invariantă cu temperatura sub forma unui domeniu îngust ce poate fi aproximat cu o curbă universală (v. fig. 10.8). Datele pentru soluțiile de polistiren în etilbenzen (fig. 9.37, *b*) se plasează sub curba universală obținută pentru topituri. În cazul soluțiilor de polistiren în decalină, în aceleași coordonate se obțin curbe ce se plasează de asemenea sub curba universală, dar, spre deosebire de soluțiile în etilbenzen, acestea au o porțiune orizontală corespunzătoare curgerii la viscozitate minimă η_∞. Și în acest caz anomalia viscozității și curgerea cu viscozitate minimă apar la valori $\lg(\dot{\gamma}\eta_0)$ cu atît mai mici cu cît este mai mică concentrația soluției [15].

O posibilitate simplă de prezentare generalizată a proprietăților vîscoase ale sistemelor polimere, pe un domeniu larg de temperaturi, mase molare, concentrații și capacitate de interacțiuni intermoleculare se bazează pe utilizarea parametrului ce corelează viteza de forfecare și viteza de desfășurare a proceselor de relaxare. Astfel se definește viteza de forfecare redusă $(\dot{\gamma}\lambda)$ în care λ este timpul de relaxare și caracteristicile vîscoase ale sistemelor polimere se prezintă ca dependență $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}\lambda)$ (v. §§ 9.3.1). În expresia vitezei de forfecare reduse trebuie să se utilizeze timpul de relaxare maxim λ_m care se determină cu relația:

$$\lambda_m = \frac{\eta_0 M^a}{T^b c^k}$$

Scanned with OKEN Scanner

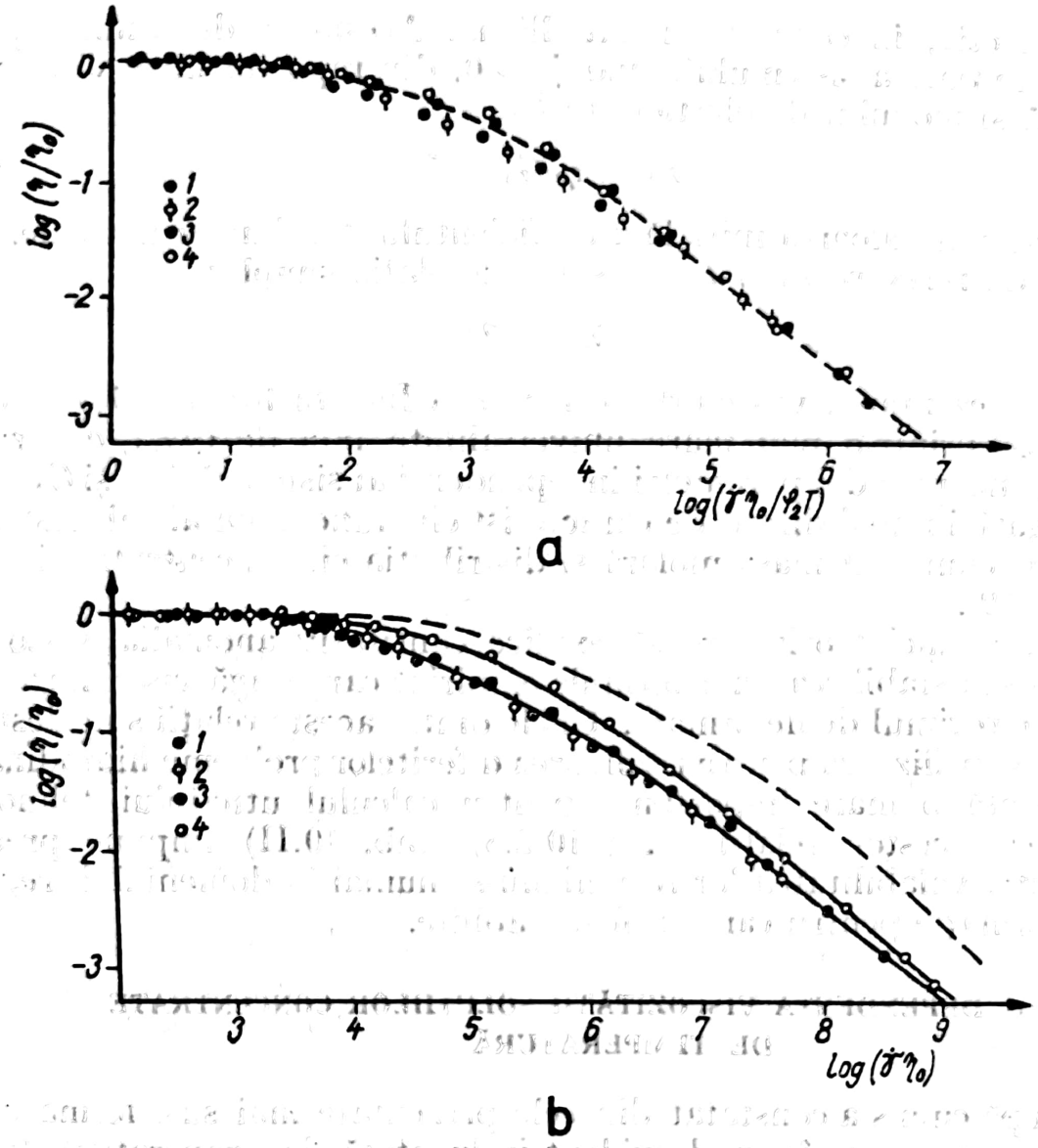


Fig. 9.37. Variația vîscozității soluțiilor de polistiren în etil-benzen, în coordonate reduse:

a — după Bueche; *b* — după Vinogradov și Malkin, pentru diferite concentrații φ_2 (fracții volumice) de polimer: *1* — 0,290; *2* — 0,380; *3* — 0,466; *4* — 0,573. Liniile întrerupte reprezintă curba standard (*a*) și respectiv curba universală pentru topituri (*b*) [15].

unde c este concentrația polimerului în soluție. Valorile constantelor a, b și k depind de modelul ales pentru descrierea comportării sistemului. Astfel, în teoria Bueche: $a = b = k = 1$, iar în teoria Williams: $a = 0$, $b = 1$, și $k = 2$.

În același scop al obținerii unor caracteristici universale ale proprietăților vîscoase ale soluțiilor și topiturilor, se recurge la reprezentarea viscozității în funcție de produsul $(\dot{\gamma}\lambda_0)$, în care λ_0 este timpul de rela-

Scanned with OKEN Scanner

xare efectiv, în concepție maxwelliană. Acesta se determină, pentru starea inițială a sistemului, cînd $\dot{\gamma} \to 0$, din raportul între viscozitatea inițială și modulul de elasticitate F_0:

$$\lambda_0 = \eta_0/G_0 = \xi_0/\eta_0 \qquad (9.64)$$

ξ_0 reprezintă valoarea inițială a coeficientului tensiunilor normale. Între timpii de relaxare λ_0 și λ_m există o corelație simplă:

$$\lambda_m = 2\lambda_0$$

Reprezentarea vitezei de forfecare reduse în forma $(\dot{\gamma}\lambda_0)$ se caracterizează printr-o mai mare universalitate față de $(\dot{\gamma}\eta_0)$, deoarece λ_0 se exprimă prin doi parametri independenți ai sistemului η_0 și G_0 — care sînt legați în mod diferit de caracteristicile fundamentale ale sistemului polimer, cum sînt masa molară și distribuția ei, concentrația și temperatura [69].

Lipsa unei teorii care să explice cantitativ anomalia viscozității a condus la stabilirea unor formule empirice care leagă viscozitatea aparentă de regimul de deformare. Unele dintre aceste relații sînt destul de simple, se utilizează pentru rezolvarea diferitelor probleme hidrodinamice și prezintă o mare importanță pentru calculul utilajului tehnologic. Folosirea acestor relații [v. § 10.2.3), tab. 10.II) impune precauții deosebite, valabilitatea lor rezumîndu-se numai la domeniul de regimuri de deformație pentru care au fost stabilite.

9.3.6. DEPENDENȚA VISCOZITĂȚII SOLUȚIILOR CONCENTRATE DE TEMPERATURĂ

După cum s-a constatat din cele prezentate mai sus, forma curbelor de curgere este în mod evident influențată de temperatură (v. fig. 9.33), apropierea de temperatura de vitrifiere a polimerului ducînd la modificarea formei reogramelor sistemului studiat.

Odată cu creșterea temperaturii, viscozitatea newtoniană inițială a soluțiilor de polimeri scade.

Reprezentarea grafică a relației $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este o linie dreaptă pe un domeniu restrîns de temperaturi și curbă pentru restul domeniului, în funcție de natura sistemului.

În cazul soluțiilor de polistiren în decalină (figura 9.38) se observă variația liniară a $\lg \eta$ cu $\frac{1}{T}$, după care, în intervalul de temperaturi cuprins între 15 și 40°C, graficul este o curbă cu panta crescătoare (linia punctată).

Scanned with OKEN Scanner

Energia de activare a curgerii se poate calcula din panta liniei $\lg \eta$ în funcţie de $\frac{1}{T}$, pe baza legii de tip Arrhenius de variaţie a viscozităţii cu temperatura [v. ec. (9.46)]. Dacă această dependenţă nu este liniară, energia de activare a curgerii depinde de temperatură şi este numită energie de activare aparentă. Panta liniei şi, deci, energia de activare a curgerii este determinată de natura polimerului şi de interacţiunea sa cu solventul.

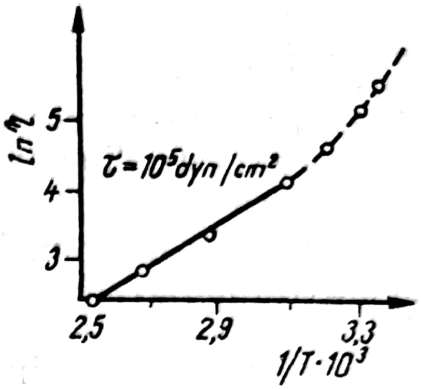


Fig. 9.38. Reprezentarea funcţiei $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pentru soluţiile de 0,573 (fr. vol.) polistiren în decalină [15].

Ca şi în cazul polimerilor topiţi, energia de activare a curgerii soluţiilor concentrate de polimeri creşte cu masa molară a polimerului numai pentru valori mici ale acesteia şi este independentă de masa molară în domeniul maselor molare mari, ceea ce dovedeşte existenţa unui mecanism asemănător al curgerii, care apare datorită unor segmente individuale de catenă sau formaţiuni supramoleculare complexe care oscilează între o poziţie sau alta [57].

După cum am arătat, temperatura influenţează dependenţa viscozităţii de concentraţie (v. fig. 9.25), precum şi alura curbelor de curgere pentru soluţiile polimerilor (v. fig. 9.33). De aceea o importanţă practică deosebită o are prezentarea comportării vîscoase invariantă de temperatură sub forma caracteristicilor universale [v. §§ 9.35 şi §§ 10.2.2].

9.4. PROPRIETĂŢILE VÎSCOELASTICE ALE SOLUŢIILOR DE POLIMERI

Un loc deosebit în studiul curgerii soluţiilor şi topiturilor de polimeri îl ocupă spectrul de relaxare şi caracteristicile lor vîscoelastice în diverse condiţii de deformare.

În sistemele pur-vîscoase, energia consumată pentru forfecare se transformă în căldură. În materialele elastice ideale supuse deformării, energia se înmagazinează sub formă de energie potenţială care poate fi eliberată din sistem odată cu încetarea acţiunii forţei. În sistemele vîscoelastice energia este disipată pe ambele căi.

Scanned with OKEN Scanner

Energia mecanică aplicată din exterior asupra mediului vîscoelastic participă numai parțial la deformarea acestuia, o parte din energie consumîndu-se pentru distrugerea reversibilă a structurii. Această parte din energie se conservă în mediul vîscoelastic, nu participă la procesele mecanice și este eliberată din nou, odată cu reducerea intensității deformației, pentru refacerea structurii.

Structura macromoleculelor în soluții diluate și concentrate sau în polimerii topiți, este unul din factorii determinanți ai comportării vîscoelastice a acestor sisteme polimere, ceea ce a condus la elaborarea a numeroase modele care încearcă să se apropie cît mai mult de cazurile reale. Proprietățile reologice ale mediilor vîscoelastice, la presiuni și temperaturi date, sînt legate nu numai de tensiunile tangențiale de forfecare, ci și de modificarea mărimii eforturilor normale.

9.4.1. VÎSCOELASTICITATEA SOLUȚIILOR DILUATE ȘI CONCENTRATE DE POLIMERI

Comportarea soluțiilor polimere se caracterizează prin manifestarea în modul cel mai diferit a proprietăților de relaxare. De aceea, preocuparea de bază a cercetărilor în domeniu a fost descrierea cantitativă a proprietăților vîscoelastice, pornind de la deosebirile fundamentale în structura lor și de la cele mai generale considerații asupra legilor de deformare.

Deformația totală γ se compune din deformația elastică recuperabilă γ_0, deformația întîrziată (înalt elastică) γ_e și deformația plastică (curgerea vîscoasă) γ_v:

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_e + \gamma_v \tag{9.65}$$

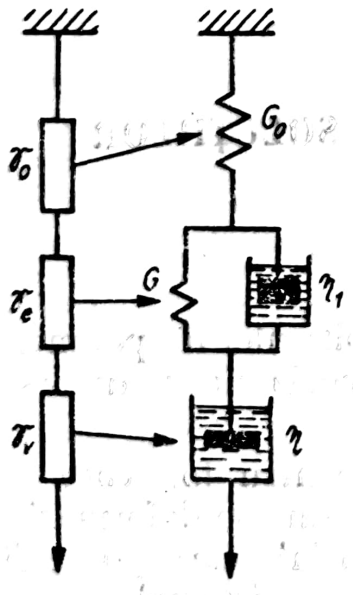


Fig. 9.39. Modelul Burgers-Frenkel.

Această comportare este descrisă de modelul mecanic Burgers-Frenkel, reprezentat în figura 9.39, în care fiecare componentă a deformației este legată liniar de tensiune:

$$\gamma_0 = \frac{\tau}{G_0}; \quad \eta_1\dot{\gamma}_e + G\gamma_e = \tau; \quad \dot{\gamma}_v = \frac{\tau}{\eta}.$$

Pe această bază se poate obține ecuația diferențială care descrie proprietățile vîscoelastice ale lichidului:

$$\tau + \left(\frac{G_0}{\eta_1} + \frac{G}{\eta_1} + \frac{G_0}{\eta}\right)\dot{\tau} + \frac{G_0 G}{\eta\eta_1}\tau = G_0\ddot{\gamma} + \frac{G_0 G}{\eta_1}\dot{\gamma} \tag{9.66}$$

Scanned with OKEN Scanner

O ecuație asemănătoare se poate obține și pe baza modelului format din două elemente Maxwell legate în paralel, deci, sub aspect matematic, modelul Burgers-Frenkel este echivalent cu modelul maxwellian generalizat [v. cap. 5].

9.4.1.1. Proprietățile vîscoelastice ale soluțiilor diluate

Pentru descrierea proprietăților vîscoelastice ale soluțiilor diluate de polimeri se utilizează modelul Karghin-Slonimskii-Rouse [69] care consideră macromolecula ca un „șirag" de elemente identice succesive, fiecare din ele deformîndu-se independent unele de altele și avînd aceleași proprietăți vîscoelastice descrise de modelul Burgers-Frenkell.

Rezistența vîscoasă a amortizorului corespunde interacțiunii macromoleculei cu mediul înconjurător, care împiedică deplasarea ei în raport cu solventul sau cu alte macromolecule din sistem (figura 9.40, *a*). Dacă se presupune că modulul G_0 corespunzător deformației elastice instantanee este mare în comparație cu modulul G al deformațiilor înalt elastice se obține un model mai simplu, reprezentat în figura 9.40, *b*. Elementele modelelor *a* și *b* descriu deformația întîrziată legată de elasticitatea incompletă a catenei macromoleculare. Se poate considera că disiparea energiei pe această cale caracterizează viscozitatea internă a moleculei polimere. Dacă se neglijează rezistența la deformare condiționată de viscozitatea internă a catenei în raport cu efectul interacțiunii ei cu mediul înconjurător, modelul se simplifică și mai mult (figura 9.40, *c*).

Modelul Karghin-Slonimskii-Rouse (KSR) reprezentat în figura 9.40 este un model unidimensional, descriind caracteristicile de comportare a proiecției lanțului polimer pe o direcție oarecare în spațiu. Generalizarea acestui model în cazul tridimensional conduce la obținerea unor

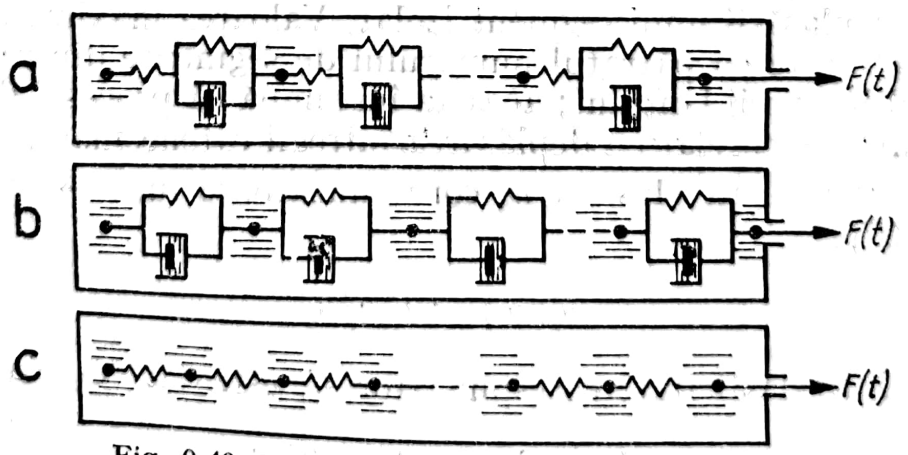


Fig. 9.40. Modelul Karghin-Slonimskii-Rouse.

Scanned with OKEN Scanner

efecte complete, cel mai important dintre ele fiind evidențierea existenței eforturilor normale în curgere.

Considerînd că la unul din capetele catenei se aplică o forță exterioară care depinde de timp $F(t)$ și scriind condiția de echilibru a unui element oarecare din lanț asupra căruia acționează forțele dezvoltate în sistem, se poate obține un sistem de ecuații diferențiale liniare ce caracterizează comportarea macromoleculei în soluție diluată. Deplasarea u_{n+1} a capătului catenei (segmentul $(n+1)$ din sistem) sub acțiunea unei forțe constante $F(t) = F_0$ se poate scrie sub forma:

$$u_{n+1}(t) = \frac{F_0 t}{\eta(n+1)} + F_0 \sum_{\mu=1}^{n} B_\mu (1 - e^{-t/\lambda_\mu}) \tag{9.67}$$

în care η este viscozitatea mediului, iar B_μ și λ_μ sînt funcții de n, η și G. Se observă din ec. (9.67) că deplasarea catenei se exprimă printr-un termen ce depinde liniar de timp și o sumă de termeni ce depind exponențial de timp.

Valorile limită ale timpilor de relaxare sînt date de relațiile:

$$\lambda_{min} = \frac{\eta}{4G}\left[\sin\frac{n\pi}{2(n+1)}\right]^{-2} \approx \frac{\eta}{4G} = \frac{\lambda_0}{2}$$

$$\lambda_{max} = \frac{\eta}{4G}\left[\sin\frac{\pi}{2(n+1)}\right]^{-2} \approx \frac{(n+1)^2}{\pi^2}\frac{\eta}{G} = \lambda_0\frac{2(n+1)^2}{\pi^2} \tag{9.68}$$

unde $\lambda_0 = \eta/2G$.

Deci timpul minim de întîrziere $\lambda_0/2$ este aproximativ independent de lungimea lanțului; într-adevăr procesele de relaxare cele mai rapide corespund deplasării unui segment izolat. Valoarea maximă a timpului de întîziere crește cu pătratul numărului de segmente din catenă, deci cu pătratul lungimii lanțului; aceasta înseamnă că procesul de relaxare cel mai lent este corelat cu deplasarea întregii catene macromoleculare.

Deformația înalt elastică u_e corespunzătoare lui $t \to \infty$ se obține din ec. (9.67):

$$u_e(\infty) = F_0 n/3G$$

iar modulul de elasticitate corespunzător, G_e este dat de relația:

$$G_e = F_0/u_e(\infty) = 3G/n$$

Scanned with OKEN Scanner

Știind că $G_e = akTN$, în care k este constanta lui Bolzzmann, T este temperatura absolută, N—numărul de catene în unitatea de volum a sistemului polimer, iar a—o constantă, se obține:

$$G = \frac{1}{3} ak\,TN \tag{9.69}$$

Coeficientul de frecare al segmentelor de lanț η se poate exprima în funcție de viscozitatea soluției η_0 și a solventului η_s:

$$\eta = (\eta_0 - \eta_s)/(n+1) \tag{9.70}$$

astfel încît, înlocuind ec. (9.69) și (9.70) în ec. (9.68), se obține:

$$\lambda_{max} = \frac{3(\eta_0 - \eta_s)}{a\pi^2 kTN}$$

Timpul maxim de relaxare θ_m în teoria KSR se obține din expresia lui λ_{max}, pentru care $a = \frac{1}{2}$, putînd fi exprimat în funcție de caracteristicile macroscopice măsurabile ale sistemului polimer, în felul următor:

$$\theta_m = \frac{6(\eta_0 - \eta_s)}{\pi^2 NkT} = 0{,}608\,\frac{\eta_0 - \eta_s}{NkT} \tag{9.71}$$

Timpii de relaxare curenți θ_p (pentru $p < n/5$) se exprimă în funcție de θ_m astfel:

$$\theta_p = \theta_m\, p^{-2} \tag{9.72}$$

pe baza cărora se poate obține spectrul de relaxare conform modelului propus și componentele modulului de elasticitate complex ca funcție de frecvența solicitării:

$$G'(\omega) = NkT \sum_{p=1}^{n} \frac{(\omega\theta_m)^2}{p^2 + (\omega\theta_m)^2}$$

$$G''(\omega) = NkT \sum_{p=1}^{n} \frac{p(\omega\theta_m)^2}{p^2 + (\omega\theta_m)^2} + \omega\eta_s \tag{9.73}$$

Modelul KSR este un model liniar și dă rezultate bune numai în limitele teoriei vîscoelasticității liniare. El a fost propus pentru a explica comportarea macromoleculelor în soluții extrem de diluate. Totuși presupunerile de bază ale acestui model corespund destul de bine și pentru soluțiile concentrate și pentru polimerii topiți. În aceste cazuri, însă, coeficientul „segmental" de frecare η este determinat de rezistența

Scanned with OKEN Scanner

la deplasarea catenei nu numai față de solventul micromolecular, ci și față de celelalte macromolecule din sistem.

Explicarea fenomenelor de relaxare în soluțiile de polimeri s-a făcut și pe baza modelului lui Bueche, care a obținut relația de dependență a viscozității de viteza de forfecare și expresia timpului de relaxare [v. ec. (9.41) și 9.42)], considerînd macromolecula ca un ghem permeabil care se rotește într-un cîmp de forfecare, determinînd oscilații ale segmentelor față de centrul de masă cu o frecvență $\omega = \dot{\gamma}/2$.

O contribuție deosebită în descrierea cantitativă a proprietăților vîscoelastice ale sistemelor polimere a adus teoria lui Zimm bazată pe lucrările lui Kirkwood și Riseman care consideră macromoleculele suspendate într-un mediu vîscos cu care interacționează hidrodinamic. Modelul Kirkwood-Riseman-Zimm (*KRZ*) se referă la cazul macromoleculelor complet impermeabile pentru solvent, la care influența hidrodinamică a segmentelor asupra mișcării mediului înconjurător este maximă. Componentele dinamice ale modulului de elasticitate complex $G'(\omega)$ și $G''(\omega)$ se exprimă în mod asemănător cu teoria precedentă [ec. (9.73)], dar diferă expresia timpului de relaxare. Astfel pentru modelul *KRZ*, timpul maxim de relaxare este:

$$\theta_m^{(z)} = 0{,}422\,\frac{(\eta_0 - \eta_s)M}{cRT} \tag{9.74}$$

pe cînd, pentru modelul *KSR*, θ_m [ec. (9.71)] exprimat în funcție de concentrația c și de masa molară a polimerului M, are forma:

$$\theta_m = 0{,}608\,\frac{(\eta_0 - \eta_s)M}{cRT}$$

R — constanta gazelor.

Cea mai importantă deosebire între teoriile *KSR* și *KRZ* constă în forma distribuției timpului de relaxare, în ultimul caz această distribuție fiind mult mai îngustă, după cum se observă din tabelul 9.4, pentru primele șapte valori ale timpilor de relaxare:

Tabelul 9.4

Distribuția timpilor de relaxare în cazul modelelor *KSR* și *KRZ*

Modelul	P	1	2	3	4	5	6	7
KSR	θ_m/θ_p	1	4	9	16	25	36	49
KRZ	$\theta_m^{(z)}/\theta_p^{(z)}$	1	3,17	5,99	9,38	13,24	17,50	22,13

Scanned with OKEN Scanner

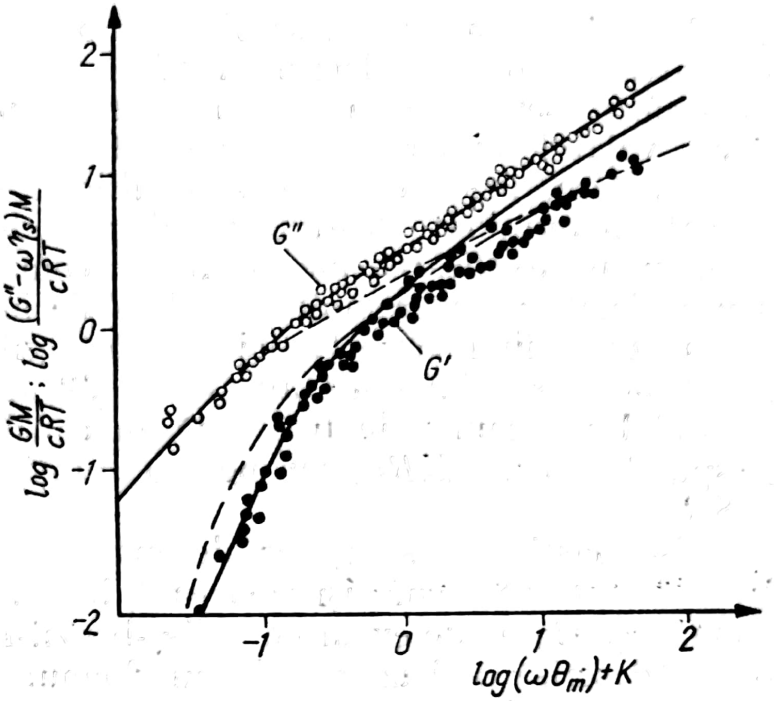


Fig. 9.41. Proprietățile dinamice ale soluțiilor de polistiren în toluen. Liniile punctate — teoria KSR; liniile continui —teoria KRZ [24].

Compararea celor două teorii și suprapunerea lor cu rezultatele experimentale se poate realiza pe baza dependenței componentelor modulului de elasticitate G' și $(G'' - \omega\eta_i)$ de frecvența redusă (figura 9.41), în coordonate adimensionale. Se observă o concordanță mai bună a datelor experimentale cu teoria *KRZ* pentru proprietățile vîscoelastice ale soluțiilor de polistiren monodispers pentru o gamă largă de mase molare ($4{,}77 \cdot 10^4$ — $1{,}2 \cdot 10^6$) și de concentrații (2,71—0,49 g/dl) [24].

Observînd o oarecare diferență în suprapunerea cu datele experimentale a rezultatelor celor două teorii, Tschoegl [65] a extins teoria lui Zimm la sistemele în care interacțiunea hidrodinamică are valori intermediare între ghemul perfect „permeabil" și ghemul cu interacțiunea hidrodinamică dominantă. Astfel s-a introdus parametrul de interacțiune hidrodinamică h, dar și un parametru ϵ care ține seama de îndepărtarea de la comportarea de solvent teta. Acești doi parametri se pot calcula cu relații date în literatură [39] în funcție de parametrul Debye-Bueche σ și respectiv de „factorul de expansiune" a viscozității α_n. Printr-o alegere adecvată a parametrilor h și ϵ în modelul ghemului parțial permeabil, se poate obține o concordanță foarte bună a datelor experimentale cu teoria.

Influența concentrației asupra caracterului comportării viscoelastice a polimerilor cu catene elastice constă în faptul că, pe măsura creș-

terii conținutului de polimer în sistem, se observă o tendință de trecere de la comportarea conform modelului *KRZ* la aceea descrisă de modelul *KSR*. Un efect asemănător îl are și creșterea masei molare. Aceste concluzii sînt valabile numai pînă la valori foarte mari ale concentrației și masei molare, peste care apar modificări calitative ale dependenței observate, determinate de atingerea domeniului stării înalt-elastice. În acest domeniu explicarea mecanismului comportării vîscoelastice pe baza proprietăților macromoleculei flexibile individuale devine incorectă, dominantă fiind vîscoelasticitatea întregii rețele structurale. Numeroasele date experimentale au arătat [39] că dependența componentelor modulului dinamic de frecvență în cazul soluțiilor în solvent teta corespunde teoriei *KRZ*, iar pentru soluțiile în solvenți buni — teoriei *KSR*.

Comportarea vîscoelastică a soluțiilor de macromolecule rigide, chiar în cazurile cînd macromolecula își păstrează într-un solvent dat conformația de spirală strînsă (de exemplu poli-γ-benzil-L-glutamat în *m*—metoxifenol) este descrisă pe baza modelului ghemului rigid numai în domeniul frecvențelor relativ mici. Pentru frecvențe mari, se observă că dependența componentelor modulului dinamic de frecvență se apropie de aceea corespunzătoare modelului ghemului statistic. Aceeași abatere de la modelul suspensiei de particule rigide se observă și la creșterea concentrației polimerului în soluție, care determină interacțiuni mai puternice între catene, precum și prin utilizarea unor solvenți în care macromoleculele iau forma unor ghemuri statistice.

O importanță deosebită în studiul flexibilității lanțurilor macromoleculare o prezintă măsurarea proprietăților viscoelatice ale soluțiilor diluate de polimeri în domeniul concentrațiilor foarte mici și extrapolarea datelor experimentale pentru $c \to 0$. Prin analogie cu viscozitatea intrinsecă, se determină valorile:

$$[G'] = \lim_{c \to 0} (G'/c) \text{ și } (G''] = \lim_{c \to 0} [(G'' - \omega\eta_s)/c]$$

din reprezentările grafice ale dependenței liniare a componentelor modulului de elasticitate de concentrație și extrapolarea lor la $c = 0$. Rezultatele experimentale obținute pentru diferiți polimeri-polidimetilsiloxan, polibutadienă, polistiren etc. — arată că aceștia se comportă ca niște ghemuri parțial permeabile, deci, printr-o alegere corespunzătoare a parametrului de interacțiune h, se obține o bună concordanță a teoriei cu experimentul, iar natura polimerului flexibil nu joacă nici un rol. De asemenea, cercetările asupra dependenței lui G' și G'' de frecvență au arătat că este posibilă o tratare teoretică a proprietăților viscoelastice nu numai a polimerilor liniari, ci și a celor ramificați. Soluțiile aces-

Scanned with OKEN Scanner

tora din urmă pot fi tratate pe baza modelului lui Zimm, considerîndu-i ghemuri macromoleculare parțial permeabile. Valorile lui h pentru polimerii ramificați, s-au dovedit a fi mai mici decît pentru macromoleculele liniare cu aceeași structură chimică.

Posibilitatea reprezentării componentelor modulului de elasticitate în formă redusă adimensională: $G'_r = \frac{G'M}{cRT}$ și $G''_r = (G'' - \omega\eta_s)\frac{M}{cRT}$ în funcție de frecvența redusă ($\omega\theta_m$) a permis obținerea unor dependențe „universale" (v. fig. 9.41) pentru un grup de sisteme pentru care distribuția timpilor de relaxare are același caracter sau a căror comportare este descrisă de același model molecular-cinetic.

Observația asupra asemănării ca formă a funcțiilor dinamice la diferite temperaturi, dar a deplasării lor de-a lungul axei frecvențelor cu o valoare a_T (factor de temperatură) a condus la obținerea variației componentelor modulului dinamic $G'(\omega a_T)$ și $G''(\omega a_T)$, care reprezintă curbe invariante în raport cu temperatura. Compararea argumentului (ωa_T) cu parametrul adimensional ($\omega\theta_m$) permite să se stabilească sensul fizic al factorului a_T, care reprezintă raportul între timpii maximi de relaxare la diferite temperaturi și timpul maxim de relaxare la temperatura T_0; astfel funcția $a_T(T)$ caracterizează dependența de temperatură a timpului maxim de relaxare.

Factorul a_T se poate exprima în funcție de viscozitate, mărime ce poate fi măsurată direct și independent:

$$a_T = \frac{\eta_0(T) - \eta_s(T)}{\rho(T) \cdot T} \cdot \frac{\rho_0 T_0}{\eta_0(T_0) - \eta_s(T_0)} \tag{9.75}$$

Pentru soluțiile concentrate sau polimerii în bloc, $\eta_s \ll \eta_0$ și, neglijînd variația densității, se obține:

$$a_T = \eta_0(T)/\eta_0(T_0) \tag{9.76}$$

Așadar factorul de temperatură a_T se poate determina pe baza dependenței de temperatură a viscozității sistemului.

În mod analog se pot obține caracteristicile invariante în raport cu concentrația și în raport cu masa molară ale proprietăților viscoelastice ale soluțiilor. Pentru aceasta, se determină factorul de concentrație a_c de forma:

$$a_c = \eta_0(c)/f_1(c) \tag{9.77}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau factorul de masă moleculară:

$$a_M = \eta_0(M)/f_2(M) \tag{9.78}$$

unde $f_1(c)$ și $f_2(M)$ sînt funcții, în general neliniare, care se stabilesc pe cale empirică.

9.4.2.1. PROPRIETĂȚILE VÎSCOELASTICE ALE SOLUȚIILOR CONCENTRATE

Mecanismul viscoelasticității sistemelor polimere prezentat mai sus ia în considerare deformația catenelor polimere individuale, fiecare din ele reprezentînd un grup de segmente independente (subcatene). Acest mod de comportare este propriu soluțiilor diluate de polimeri.

Principiile generale ale teoriei viscoelasticității se pot aplica soluțiilor concentrate și topiturilor, cu mențiunea că principala cauză a apariției proprietăților viscoelastice o constituie capacitatea de mișcare în diferite moduri a catenei individuale. Pentru aceste sisteme concentrate, teoria trebuie revăzută prin considerarea interacțiunii între catene, ceea ce conduce la neliniaritatea dependenței rezistenței totale la deformare de lungimea lanțului macromolecular.

Într-o gamă de frecvențe ce ajung pînă la valori de 10^6 s^{-1}, lichidele micromoleculare nu manifestă proprietăți vîscoelastice, adică timpul lor de relaxare are valori $\theta < 10^{-6}$ s, însă la frecvențe mai mari, de pînă la $3 \cdot 10^8$ Hz, și în aceste lichide încep să apară fenomene de relaxare.

La trecerea de la soluții diluate la sistemele concentrate și la polimerii puri și la trecerea de la compuși micromoleculari la polimerii înalți, apar modificări treptate în caracterul manifestării proprietăților viscoelastice exprimate sub forma variației funcțiilor dinamice $G'(\omega)$ și $G''(\omega)$.

Caracteristicile dinamice ale soluțiilor concentrate și ale topiturilor de polimeri se deosebesc de cele ale soluțiilor diluate prin cîteva manifestări tipice (figura 9.42). Astfel, de exemplu în reprezentarea $G'(\omega)$ apare un platou, a cărui înălțime G'_p nu depinde practic de temperatură și de masa molară. Cînd masa molară atinge de exemplu valoarea $5M_c$ (M_c — masa molară critică), reprezentarea funcției $G''(\omega)$ trece printr-un maxim G''_m care corespunde apariției platoului funcției $G'(\omega)$, iar la frecvențe mai mari, $G''(\omega)$ prezintă un minim. Minimul funcției $G'(\omega)$ coincide cu minimul variației tangentei unghiului de pierderi mecanice în funcție de frecvență.

Scanned with OKEN Scanner

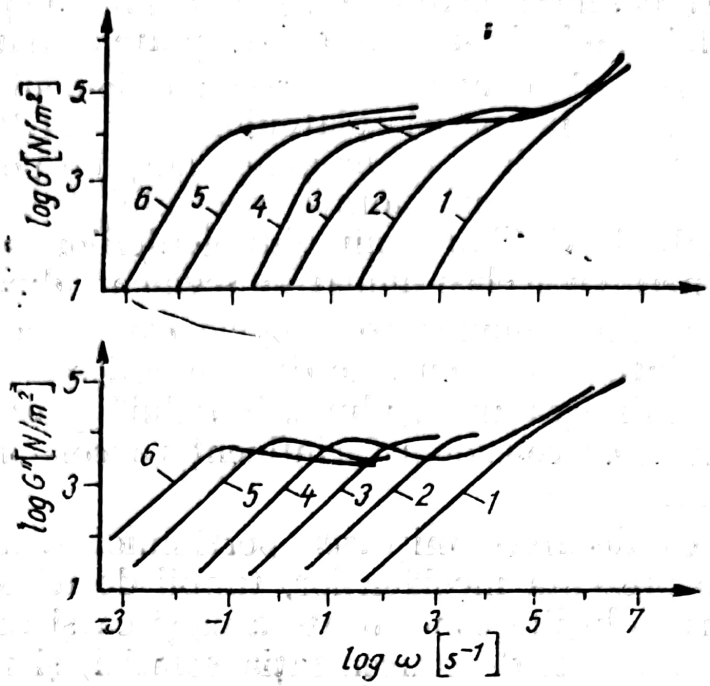


Fig. 9.42. Caracteristicile dinamice ale polistirenului la 190°C, cu diferite mase molare $M \cdot 10^{-5}$:

1 — 0,20; *2* — 0,59; *3* — 1,80; *4* — 2,15; *5* — 5,10; *6* — 8,60 [69].

Existența platoului de elasticitate înaltă în dependența $G'(\omega)$ este o caracteristică pentru proprietățile mecanice ale cauciucurilor în care există rețele tridimensionale. De aceea modulul corespunzător platoului G'_p este legat de structura rețelei și se exprimă în funcție de masa molară a segmentului de lanț dintre două legături transversale vecine M_e, astfel:

$$G'_p = \frac{\rho RT}{M_e} \tag{9.79}$$

în care: ρ — densitatea polimerului; R — constanta gazelor; T — temperatura absolută la care se măsoară modulul G'_p. Cu ajutorul formulei (9.79) se poate determina M_e care caracterizează cantitativ densitatea rețelei de legături chimice și se numește masă molară a „segmentului dinamic" al catenei.

Prin introducerea în polimer a unui solvent micromolecular, în domeniul concentrațiilor în care se păstrează rețeaua fluctuantă de încolăcire, se observă următoarele modificări în proprietățile viscoelastice: micșorarea valorilor lui G'_p și a modulului pierderilor G''_m în punctul maxim al dependenței $G''(\omega)$, degenerarea treptată a platoului funcției $G'(\omega)$ și dispariția extremelor funcției $G''(\omega)$. În domeniul concentra-

Scanned with OKEN Scanner

ţiilor mari pentru polimeri flexibili, G'_p şi G''_m depind de pătratul concentraţiei polimerului în soluţie şi nu sînt influenţate de natura solventului.

Forma spectrelor de relaxare ce corespund domeniului fenomenelor lente de relaxare (pînă la apariţia platoului funcţiei $G'(\omega)$ şi a maximului funcţiei $G''(\omega)$ nu depinde de lungimea lanţului polimer şi de concentraţia soluţiei. De asemenea forma spectrului de relaxare în domeniul platoului înalt elastic şi al minimului pierderilor va fi identică dacă se compară polimerii cu acelaşi număr de segmente dinamice în catenă.

Literatura prezintă numeroase modele care descriu comportarea vîscoelastică a soluţiilor concentrate de polimeri sau a polimerilor topiţi. Astfel, generalizarea modelului „şiragului" pentru soluţiile concentrate s-a realizat cu considerarea influenţei încolăcirilor asupra spectrului de relaxare.

S-a arătat că deoarece mişcarea porţiunilor scurte de lanţ este independentă de prezenţa încolăcirilor, timpii de relaxare corespunzători rămîn pentru soluţiile concentrate aceiaşi ca şi în cazul soluţiilor diluate, nedepinzînd nici de concentraţia soluţiei, şi nici de lungimea totală a catenei (deci de masa molară). Mişcările porţiunilor lungi de catenă depind foarte mult de existenţa încolăcirilor şi determină o creştere substanţială a timpilor de relaxare. Limita între cele două domenii ale timpilor de relaxare nemodificaţi şi al timpilor de relaxare crescători datorită prezenţei încolăcirilor, se determină pe baza valorii critice a masei molare M_c, deoarece, începînd cu $M = M_c$, au loc modificări ale caracterului dependenţei $\eta(M)$. De aceea, în cazul soluţiilor concentrate şi a polimerilor topiţi, în expresia timpului de relaxare se introduce influenţa încolăciriilor sub forma unei funcţii $f(M/M_c)$.

Modelul Chompff-Duiser-Staverman (*CDS*) [11] admite existenţa unei reţele de legături chimice, între nodurile căreia se plasează catena viscoelastică. Lungimea fragmentului de lanţ dintre noduri este suficient de mare pentru ca spectrul timpilor lui de relaxare să fie descris de modelul *KSR*. Caracteristica modelului *CDS* o constituie existenţa posibilităţii de pătrundere a lanţului în nodurile reţelei, descrisă de un parametru δ care determină libertatea de alunecare relativă. Valorile extreme ale parametrului δ sînt: $\delta = 0$ pentru reţeaua de legături chimice cu noduri stabile, corespunzătoare proprietăţilor vîscoelastice ale cauciucurilor; dacă $\delta = 1$, interacţiunile intermoleculare nu exercită nici o influenţă asupra relaxării viscoelastice a catenei şi modelul descrie proprietăţile vîscoelastice ale soluţiilor diluate. În cazurile obişnuite ce privesc soluţiile concentrate, $0 < \delta < 1$.

Atît în cazul modelului *CDS*, cît şi al modelului Tobolsky-Aklonis [63] (*TA*) se obţine un spectru al timpilor de relaxare alcătuit din două domenii, corelate cu diferite tipuri de mişcări moleculare. Domeniul

Scanned with OKEN Scanner

timpilor mici de relaxare în care mișcarea încetinită a nodurilor nu influențează relaxarea viscoelastică, corespunde deplasării porțiunilor scurte ale catenei. În domeniul timpilor mari de relaxare, legat de deplasarea porțiunilor de catenă cu lungimi de același ordin de mărime sau mai mari decît distanța dintre noduri, spectrul de relaxare calculat după modelul *KSR* se deplasează, păstrîndu-și forma, către valorile mari ale timpului de relaxare cu o distanță proporțională cu δ.

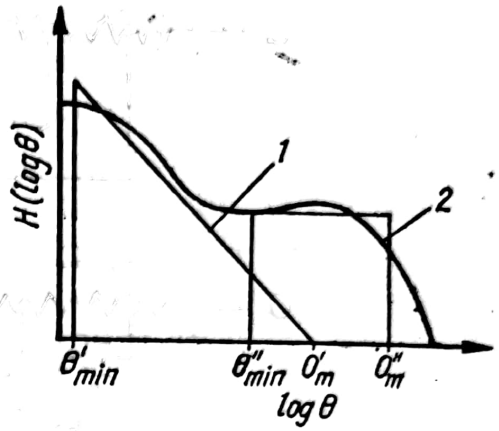


Fig. 9.43. Reprezentarea schematică a spectrului de relaxare H (lg θ) după Tobolsky [69].

Potrivit modelului *TA*, funcția de relaxare și spectrul de relaxare (reprezentat prin funcția H(lg θ) în figura 9.43) prezintă două domenii componente: unul de formă triunghiulară (*1*) în regiunea timpilor mici de relaxare și unul de formă dreptunghiulară (*2*) corespunzător timpilor mari de relaxare. Aceste domenii se pot exprima sub forma:

$$H(\lg\theta) = H'(\lg\theta) + H''(\lg\theta)$$

unde

$$H' = \begin{cases} G_g(\theta'_{min}/\theta)^{0,5} & \text{pentru } \theta'_m > \theta > \theta'_{min} \\ 0 & \text{pentru } \theta < \theta'_{min} \text{ și } \theta > \theta'_m \end{cases}$$

$$H'' = \begin{cases} G_e & \text{pentru } \theta''_m > \theta > \theta''_{min} \\ 0 & \text{pentru } \theta < \theta''_{min} \text{ și } \theta > \theta''_m \end{cases}$$

G_g reprezintă modulul de elasticitate al polimerului în stare sticloasă.

Modelele de tip „șirag" descrise mai sus presupun combinarea în serie a elementelor vîscoase și elastice care formează segmentele de catenă. Există însă modele de catene viscoelastice în care elementele sînt legate în paralel, unele dintre acestea fiind reprezentate în figura 9.44 [69].

Modelul Bueche (*a*) ține seama de existența unor rezistențe viscoase de două tipuri — una datorită mișcării unui segment izolat care se caracterizează prin valoarea coeficientului de frecare al monomerului r_1 și alta — datorată încolăcirilor cu celelalte macromolecule și descrisă de coeficientul r_2, care depinde de numărul de segmente ale lanțului. Modelul Blizard (*b*) descrie comportarea viscoelastică a unui corp solid incapabil de a curge datorită faptului că lanțul de bază este fixat rigid la unul din capete. Spre deosebire de acesta, în modelul Marvin-Oser (*c*), în catena de bază este introdus un element viscos care caracterizează

Scanned with OKEN Scanner

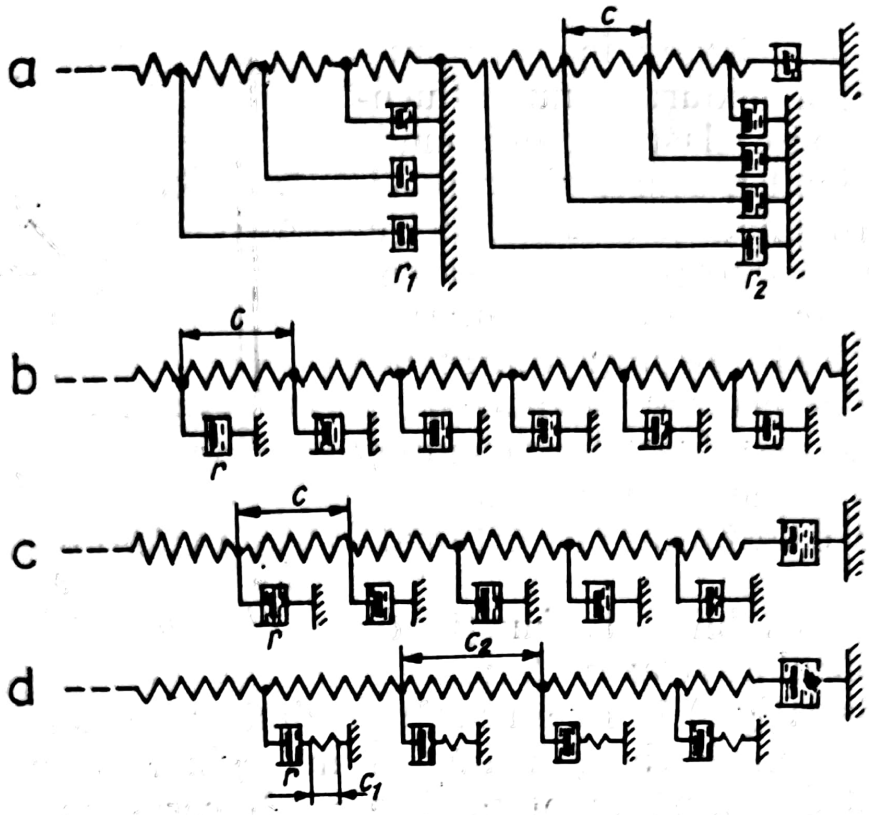


Fig. 9.44. Modele mecanice pentru comportarea vîscoelastică a macromeleculelor în soluții concentrate.

trecerea la un lichid viscoelastic. Varianta cea mai completă a modelului Marvin-Oser (*d*) consideră că deplasarea unui segment are un caracter viscoelastic, obținut prin introducerea elementului elastic cu rigiditate C_1 mare ($C_1 \gg C_2$), ceea ce permite evidențierea efectelor viscoelastice în timpul deformării catenei macromoleculare în domeniul frecvențelor foarte înalte. În domeniile îndepărtate de starea sticloasă, deosebirea între modelele (*c*) și (*d*) dispare. Modelul reprezentat în figura 9.44 prezintă un interes deosebit și este cunoscut sub denumirea de modelul Blizard-Marvin-Oser (*BMO*).

Funcțiile $G'(\omega)$ și $G''(\omega)$ pentru modelul *BMO* sînt foarte asemănătoare cu acelea obținute pe baza modelului *KSR* [69].

9.4.2. EFORTURI NORMALE. RELAȚIA ÎNTRE EFORTURILE NORMALE ȘI EFORTURILE TANGENȚIALE ÎN SOLUȚIILE DE POLIMERI

În procesele de curgere și de deformare a polimerilor topiți și a soluțiilor lor, alături de eforturile tangențiale iau naștere și eforturi normale, a căror prezență este pusă în evidență prin efectul Weissenberg [v. cap. 6].

Scanned with OKEN Scanner

Posibilitatea măsurării pe cale experimentală a dependenţelor $\tau(\dot{\gamma})$ şi $\sigma(\dot{\gamma})$ pentru diferite sisteme polimere permite obţinerea unei imagini generale asupra influenţei vitezei de forfecare în regim de curgere cu forfecare simplă asupra valorilor η şi ζ, precum şi asupra relaţiei dintre diferitele componente ale tensorului tensiunilor. ζ reprezintă coeficientul tensiunilor normale şi majoritatea datelor experimentale obţinute în studiul eforturilor normale se exprimă în funcţie de această mărime: $\zeta = \sigma/2\dot{\gamma}^2$.

În figura 9.45 s-au reprezentat curbele de variaţie a eforturilor tangenţiale (linii continue) şi normale (linii întrerupte) cu viteza de forfecare pentru poliizobutilenă la diferite temperaturi (*a*) şi pentru soluţii de polistiren de diferite concentraţii în decalină (*b*). Se constată că odată cu creşterea vitezei de forfecare, τ şi σ cresc, dar creşterea eforturilor normale este mai rapidă decît a celor tangenţiale şi de aceea, la anumite valori ale lui $\dot{\gamma}$, σ devine egal şi apoi mai mare decît τ. Condiţia $\tau = \sigma$ este îndeplinită (fig. 9.45, *a*) la aceeaşi valoare a tensiunii, indiferent de temperatură.

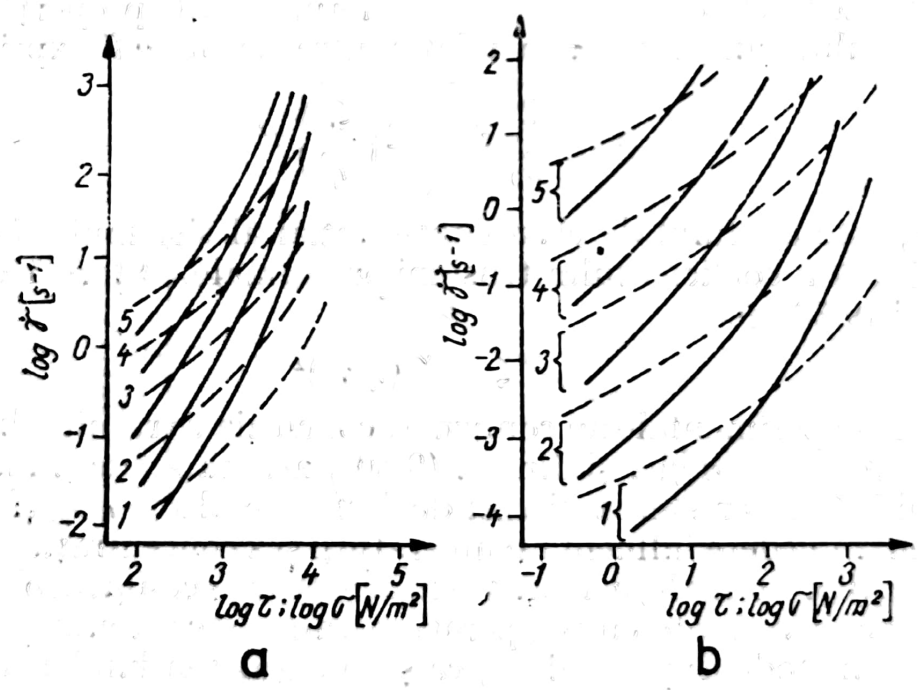


Fig. 9.45. Dependenţa tensiunilor tangenţiale şi normale de viteza de forfecare pentru:

a—poliizobutilenă la temperatura de: *1*——22°C; *2*—40°C; *3* — 60°C; *4* — 80°C; *5* — 100°C şi *b*—soluţii de polistiren în decalină, cu concentraţia (fr. vol.): *1* — 0,573; *2* —0,466; *3*—0,380; *4* — 0,290; *5* — 0,184 [70, 72].

Scanned with OKEN Scanner

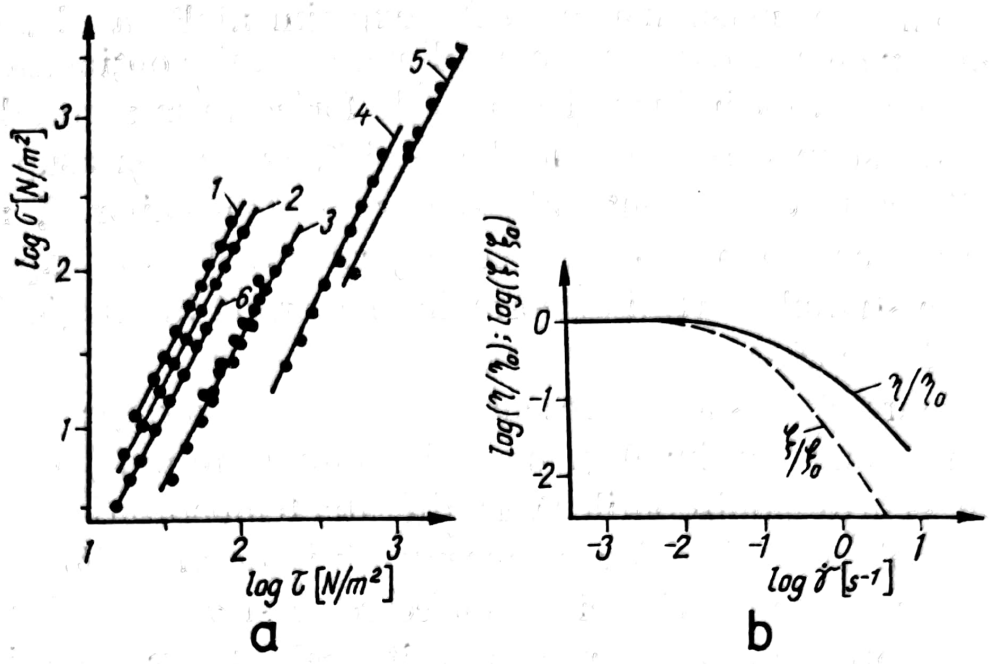


Fig. 9.46. Relația între eforturile normale și tangențiale (*a*) și caracterul variației rapoartelor η/η_0 și ζ/ζ_0 cu gradientul de forfecare (*b*) pentru soluții de polistiren:

1 — 2,5%, 23° C; *2*—5%, 23°C; *3*—10%, 23°C; *4*—20%, 22 — 60°C; *5*—50%. 120°C; *6* — 100%, 200°C; *b* — soluție 46,6% polistiren în decalină [69].

La viteze mici de forfecare, efortul normal σ este proporțional cu pătratul efortului tangențial τ și relația între ele poate fi exprimată prin:

$$\sigma = \frac{2}{G_0}\tau^2 = 2\left(\frac{\zeta_0}{\eta_0^2}\right)\tau^2 \qquad (9.80)$$

în care G_0 este modulul de elasticitate inițial al sistemului iar ζ_0 — valoarea inițială a coeficientului tensiunilor normale. O formă echivalentă a formulei (9.80) este:

$$\zeta = \zeta_0(\eta/\eta_0)^2 \qquad (9.80')$$

Rezultatele experimentale au confirmat concluzia ce rezultă din ec. (9.80) a dependenței între σ și τ și din ec. (9.80') asupra scăderii mai rapide a raportului ζ/ζ_0 cu creșterea vitezei de forfecare, decît η/η_0 (figura 9.46).

Avînd în vedere influența temperaturii și a concentrației asupra mărimii eforturilor normale, a apărut și în acest caz necesitatea obținerii unor caracteristici invariante cu temperatura sau cu concentrația, obținute cu ajutorul metodei superpoziției, ca și în cazul tensiunilor tangențiale.

Astfel, pe baza observațiilor asupra alurei identice a curbelor obținute la diferite temperaturi (v. fig. 9.46, *a*) sau la diferite concentrații (figura 9.47) și prin utilizarea unor coordonate adecvate, s-au obținut caracteristicile din figura 9.48 invariante în raport cu temperatura (*a*)

Scanned with OKEN Scanner

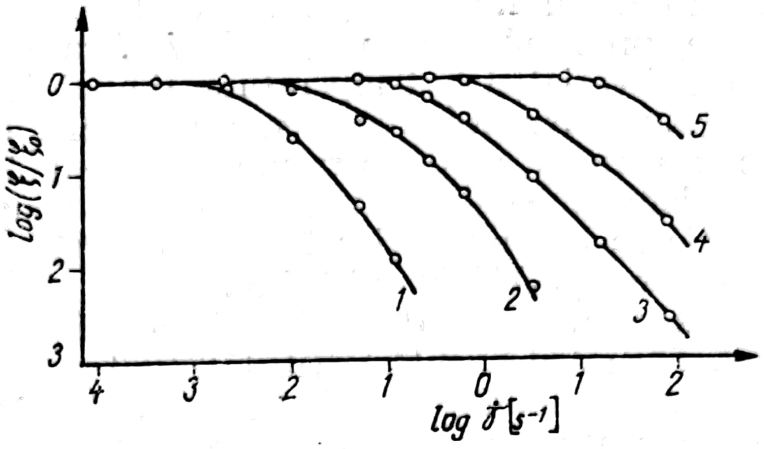
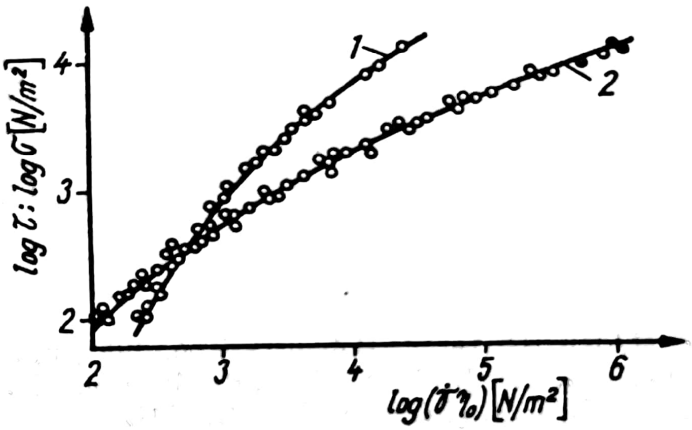
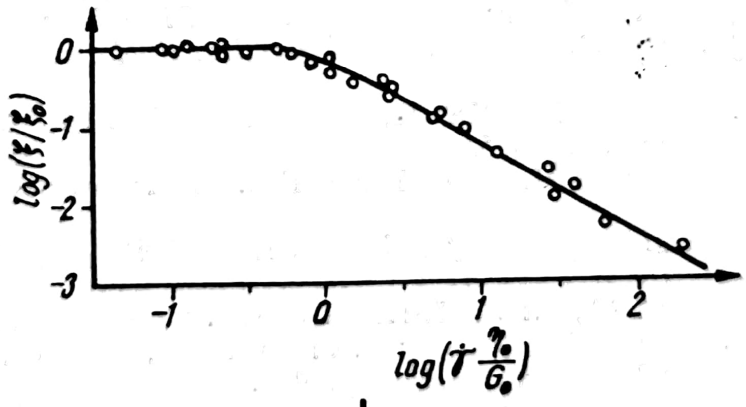


Fig. 9.47. Influența concentrației asupra dependenței coeficientului tensiunilor normale de viteza de forfecare pentru soluțiile de polistiren în decalină. Semnificația cifrelor este aceeași ca în fig. 9.45, *b*).



a



b

Fig. 9.48. Caracteristica independentă de temperatură a tensiunilor normale și tangențiale (*a*) pentru poliizobutilenă, la temperaturile din fig. 9.45,*a* și caracteristica independentă de concentrație (*b*) pentru soluțiile de polistiren în decalină, la concentrațiile din fig. 9.45,*b*.

Scanned with OKEN Scanner

sau cu concentrația (b). Variabila independentă este, ca și în cazul tensiunilor tangențiale, produsul între viteza de forfecare și timpul de relaxare ($\dot{\gamma}\lambda$). În cazul variației cu temperatura, timpul de relaxare este proporțional cu η_0 și argumentul în reprezentarea datelor experimentale ca o caracteristică invariantă cu temperatura este ($\dot{\gamma}\eta_0$). În construirea caracteristicei invariante cu concentrația, dependența timpului de relaxare de concentrație se exprimă prin: $\lambda_0(c) = \eta_0(c)/G_0(c)$, astfel încît argumentul utilizat este ($\dot{\gamma}\eta_0/G_0$) [v. §§ 9.3.5].

Prezintă interes compararea dependenței coeficientului inițial al tensiunilor normale ζ_0 cu dependența viscozității inițiale η_0 de temperatură, concentrație, masă molară și distribuția ei [v. [69], §§ 4.6] evident asemănătoare, cu observația generală că ζ_0 manifestă variații mai accentuate în funcție de aceiași parametri, decît η_0. De asemenea se pot trage unele concluzii privind modificarea caracterului dependenței lui ζ_0 de concentrație, peste valoarea critică a concentrației.

BIBLIOGRAFIE

1. ALFREY JR., T. și MARK, H. In: J. Polym. Sci., *6*, 1951, p. 295.
2. ALLEN, V.R. și FOX, T.G. In: J. Chem. Phys., *41*, 1964, p. 337.
3. AȘMARIN, V.V., KLARK, L.N. și KRAVCENKO, T.G. In: Plast. Massî, 7, 1976, p. 67.
4. BALLMAN, R. și SIMON, R. In: J. Polym. Sci. A. *2*, 1964, p. 3557.
5. BERRY, G.C. și FOX, T.G. In: Adv. Polym. Sci., *21*, 1968, p. 261.
6. BRANDRUP, J. și IMMERGUT, E.H. *Polymer Handbook*. Interscience, New Yokr, 1966.
7. BRESLER, S.E. și ERUSALIMSKII, B.L. *Fizika i himiia makromolekul*. Izd. Nauka, Moskva-Leningrad, 1965.
8. BOYCE, R.J., BAUER, W.H. și COLLINS, E.A. In: Trans. Soc. Rheol., *10*, 1966, p. 545.
9. BUECZE, F. *Physical Properties of Polymers*. Intersci. Publ., J. Wiley, New York-London, 1962.
10. CHIEN, H.W., ISIHARA, C.H. și ISIHARA, A. In: Polym. J., *8*, 1976, p. 288.
11. CHOMPFF, A.J. și DUISER, J.A. In: J. Chem. Phys., *45*, 1966, p. 1505.
12. COWIE, J.M.G. In: Polymer, *7*, 1966, p. 487.
13. DEBYE, P. și BUECHE, A. In: J. Chem. Phys., *16*, 1948, p. 573, (în [39]).
14. DONDOS, A. și PATTERSON, D. In: J. Polym. Sci., A 2, *7*, 1969, p. 209.
15. DREVAL, V.E., LUȚKII, M.S., TAGER, A.A., POSTNIKOV, V.K., HVATOVA, O.S. și VINOGRADOV, G.V. In: Vîsokomol. Soed., *A9*, 1967, p. 345.
16. FERRY, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons, New York, 1961.
17. FOX, T.G. In: J. Polym. Sci., C, *9*, 1965, p. 35.

Scanned with OKEN Scanner

18. FRISH, H.L. şi SIMHA, R. *Rheology* Vol. I, F.R. Eirich Ed., Academic Press, New York, 1956.
19. FUJITA, H. şi KISHIMOTO, A. In: J. Polym. Sci., *28*, 1958, p. 547.
20. FUJITA, H. şi MAEKAWA, E. In: J. Phys. Chem., *66*, 1962, p. 1053.
21. GO, Y., MATSUZAWA, S., KONDO, Y. şi NAKAMURA, K. In: Kobunshi Kagaku, *24*, 1967, p. 711.
22. GRAESSLEY, W.W. In: J. Chem. Phys., *43*, 1965, p. 2696.
23. GUPTA, D. şi FORSMAN, W.C. In: Macromolecules, *2*, 1969, p. 304.
24. HARRISON, J.C., LAMB, J. şi MATHESON, A.J. In: J. Phys. Chem. *68*, 1964, p. 1072.
25. HOWARD, P. şi PARIKH, R.S. In: J. Polym. Sci., A1, *6*, 1968, p. 537.
26. HUGGINS, M.L. *Physical Chemistry of High Polymers.* John Wiley Sons, Inc. Publishers, 1959.
27. INAGAKI, H., SUZUKI, H. şi KURATA, M. In: J. Polym. Sci., C, *15*, 1966, p. 409.
28. JOHNSTON, H.K. şi SOURIRAJAN, S. In: J. Appl. Polym Sci., *17*, 1973, p. 3717.
29. KELLY, F.N. şi BUECHE, F. In: J. Polym. Sci., *50*, 1961, p. 549.
30. KERZA, S.B., BEKTUROV, I.A. şi RAFIKOV, S.R. In: Vîsokomol. Soed., *All*, 1969, p. 1681.
31. KIRKWOOD, J. şi RISEMAN J. In: J. Chem. Phys., *16*, 1948, p. 565 (în [39]).
32. KRIGBAUM, W.R. In: J. Polym. Sci., *28*, 1958, p. 213.
33. KURATA, M., STOCKMAYER, W.H. şi ROIG, A. In: J. Chem. Phys., *33*, 1960, p. 151.
34. LIN, F.C., SIVALA, S.S. şi BIESENBERGER, J.A. In: J. Appl. Polym. Sci., *17*, 1973, p. 3465.
35. LODGE, A.S. In: Kolloid-Z., *171*, 1960, p. 46.
36. MARUYAMA, T. şi YAMAMOTO, M. In: Jap. J. Appl. Phys., *7*, 1968, p. 695.
37. MENDELSON, R. In: Trans. Soc. Rheol., *9*, 1965, p. 53.
38. MIDDLEMAN, S. In: J. Appl. Polym. Sci., *11*, 1967, p. 417.
39. MIDDLEMAN, S. *The Flow of High Polymers.* John Wiley Sons, Intersci Publishers, 1968.
40. MÎNDRU, I. şi LECA, M. *Chimia macromoleculelor şi a coloizilor.* Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1977.
41. MOORE, W.R. şi EDGE, G.D. In: J. Polym. Sci., *47*, 1960, p. 469.
42. MORAWETZ, H. *Makromolekuli v rastvore.* Izd. Mir., Moskva, 1967.
43. NARR, R.Z., ZABUSKY, H.H. şi HEITMILLER, R.F. In: J. Appl. Polym. Sci., *7*, 1963, p. S30.
44. NINOMIYA, K., FERRY, J.D. şi OYANAGI, Y. In: J. Phys. Chem. *67*, 1963, 2297.
45. NOWOKOWSKI, B. şi MEYERHOFF, G. In: Rheol. Acta, 3, 1964, p. 233.
46. PASSAGLIA, E., YANG, J.T. şi WEGEMER, N.J. In: J. Polym. Sci., *47*, 1960, p. 333.
47. PETERLIN, A. In: Makromol. Chem., 44—46, 1961, p. 338.
48. PORTER, R.S., CANTOW, M.J.R. şi JOHNSON, J.F., *Aroceedings of the Fourth Internatinal Congress on Rheology.* Pt. 2, E.H. Lee and A.L. Copley Eds., Intersci., New York, 1965, p. 479.
49. PORTER, R.S. şi JOHNSON, J.F. In: J. Polym. Sci., *50*, 1961, p. 379.
50. PORTER, R.S. şi JOHNSON, J.F. In: Trans. Soc. Theol. *6*, 1962, p. 107.
51. PORTER, R.S. şi JOHNSON, J.F. In: Trans. Soc. Theol., *7*, 1963, p. 241.
52. RUDIN, A., STRATHDEE, G.B. şi EDEY, W.B. In: J. Appl. Polym. Sci., *17*, 1973, p. 3085.
53. SANDRON, C. *Flow Properties of Disperse Systems.* J.J. Hermans Ed., Intersci., New York, 1953.
54. SOLOMON, O.F. şi CIUTA, I.Z. In: J. Appl. Polym. Sci., *6*, 1963, p. 683.
55. SOLOMON, O.F. şi GOTESMAN, B.S. In: Makromol. Chem., 1967, *104*, p. 177.

Scanned with OKEN Scanner

56. STOCKMAYER, W.H. și FIXMAN, M. In: J. Polym. Sci., C, *6*, 1963, p. 137.
57. TAGER, A. *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Publishers, Moscow, 1972.
58. TAGER, A.A. și DREVAL, V.I. In: Dokladî Akad. Nauk SSSR, *151*, 1963, p. 140.
59. TAGER, A.A., DREVAL, V.E., BOTVINIK, L.O., KENINA, S.B., NOVIȚKAIA, V.I., SIDOROVA, L.K. și USOLȚEVA, T.A. In: Visokomol. Soed., *A14*, 1972, p. 1381.
60. TAGER, A.A. In: J. Polym. Sci., C, *23*, 1968, p. 181.
61. TAGER, A.A. *Rastvorî vîsokomoleculiarnîh soedinenii*. Goshimizdat., Moskva, 1951.
62. THOMAS, D. In: J. Colloid, Sci., *20*, 1965, p. 267.
63. TOBOLSKY, A.V. și AKLONIS, J.J. In: J. Phys. Chem., *68*, 1964, p. 1970.
64. TOMPA, H. *Polymer Solutions*. Butterworth, Londra, 1956.
65. TSCZOEGL, N.W. și FERRY, J.D. In: J. Am. Chem. Soc., *86*, 1964, p. 147 .
66. TUDOSE, R.Z. *Procese și utilaje în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari*. București, Editura tehnică, 1976.
67. VAN KREVELEN, D. și HOFTYZER, P. In: J. Appl. Polym. Sci., *10*, 1966, p. 1331.
68. VARMA, T.D. și SENGUPTA, M. In: J. Appl. Polym. Sci., *15*, 1971, p. 1599.
69. VINOGRADOV, G.V. și MALKIN, A.Ia. *Reologhiia Polimerov*. Izd. Himia, Moskva, 1977.
70. VINOGRADOV, G.V., MALKIN, A.Ia. și BEREJNAIA, G.V. In: Vîskomol. Soed., *A13*, 1971, p. 2793.
71. VINOGRADOV, G.V., MALKIN, A.Ia., PROZOVSKAIA, N.V. și KARGHIN, V.A. In: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *154*, 1964, p. 890.
72. VINOGRADOV, G.V., MALKIN, A.Ia. și SHUMSKI, V.F. In.: Rheol. Acta, *9*, 1970, p. 155.
73. VOIUȚKI, R.S. *Rastvorî vîsokomoleculiarnîh soedinenii*. Izd. Himia, Moskva, 1960.
74. VOLINSKI, A.L., ORLOVA, T.M., BAKEIEV, N.F. și KARGHIN, V.A. In: Visokomol. Soed., *B12*, 1970, p. 202.
75. VOLINTIRU, V. și IVAN, G. *Introducere în fizico-chimia polimerilor*. Editura tehnică, București, 1980.
76. WILLIAMS, M.C. In: A.I.Ch.E.J., *12*, 1966, p. 1064.
77. WILLIAMS, M.C. In: A.I.Ch.E.J., *13*, 1967, p. 534.
78. YAMAGATA, Y. In: J. Phys. Soc. Jap., *21*, 1966, p. 1465.
79. YANG, J.T. In: J. Amer. Chem. Soc., *80*, 1958, p. 1783.

Scanned with OKEN Scanner

10

REOLOGIA TOPITURILOR DE POLIMERI

10.1. INTRODUCERE

În procesele de prelucrare au loc deformații ale polimerilor, însoțite de modificări structurale și de variația proprietăților lor reologice.

Caracteristicile reologice obținute la diferite temperaturi și viteze de forfecare pentru polimerii cu diverse mase molare și distribuții ale acesteia și pentru sistemele de diferite compoziții oferă posibilitatea alegerii corecte, pe baze științifice a proceselor adecvate de prelucrare a polimerilor în scopul obținerii semifabricatelor și a obiectelor finite.

Obținerea unor obiecte cu indici calitativi și cu dimensiuni stabile în timp este condiționată de prelucrarea și formarea polimerilor în domeniul deformațiilor viscoelastice. Totuși, după cum se știe, condițiile reale de prelucrare sînt întotdeauna însoțite și de prezența deformațiilor înalt-elastice care se traduc prin apariția fenomenelor de relaxare. Bineînțeles că nu este posibilă trasarea unei granițe ferme între starea de curgere și cea înalt-elastică, dar se cunosc factorii care determină diminuarea aportului deformației înalt-elastice la deformația totală a sistemului. Astfel, creșterea temperaturii și micșorarea masei molare a polimerului conduce la micșorarea deformației înalt-elastice și atingerea stării de curgere.

Una din caracteristicile cele mai importante ale procesului de curgere a polimerilor o reprezintă viscozitatea lor, care depinde, în principal, de temperatură, de gradientul de forfecare și de masa molară [19].

La viteze mici de forfecare topiturile prezintă comportare newtoniană, dar la vitezele mari ce apar în procesele de prelucrare a polimerilor, comportarea devine nenewtoniană viscozitatea variind în funcție

Scanned with OKEN Scanner

de condițiile de deformare. Apariția anomaliei viscozității depinde de interacțiunile inter- și intramoleculare. Sub acțiunea tensiunilor de forfecare, macromoleculele se orientează în direcția acțiunii forțelor, își modifică structura și deci și viscozitatea.

Efectul forfecării asupra viscozității polimerilor topiți este diferit de cel exercitat asupra viscozității soluțiilor diluate. În soluțiile diluate de polimeri, forfecarea produce deformarea și alinierea macromoleculelor, pe cînd în soluțiile concentrate și în topituri primul efect al forfecării este desfacerea încolăcirilor. Aceste efecte apar în soluții diluate numai pentru polimerii cu mase molare mari — peste $4 \cdot 10^5$, pe cînd în cazul topiturilor — la mase molare în jur de 10^4 sau chiar $3 \cdot 10^3$ [30].

Studiile asupra corelației viscozitate-structură au demonstrat faptul că polimerii topiți ramificați au viscozități mai mici decît cei liniari cu aceeași masă molară. Aceasta se explică prin faptul că macromoleculele ramificate formează mai puține încolăciri intermoleculare decît cele liniare. De asemenea, prezența catenelor laterale lungi sau scurte influențează mult comportarea reologică a topiturilor. Studiul unor polietilene [5] a condus la concluzia că prezența ramificațiilor determină diminuarea comportării nenewtoniene (pseudoplastice) a polimerului, deci că polietilenele liniare au un caracter mai pronunțat nenewtonian decît cele ramificate. Aceasta derivă din asimetria mai accentuată a catenelor liniare, din faptul că raza lor de girație este mai mare, deci și volumul lor molecular este mai mare, ceea ce conduce la tendințe crescute către încolăciri și descolăciri la viteze mari de forfecare.

Compararea curbelor de curgere a soluțiilor de polimeri cu cele pentru topituri este mult îngreuiată de dificultatea obținerii datelor reologice în aceeași gamă largă de gradienți de forfecare, știut fiind fap-

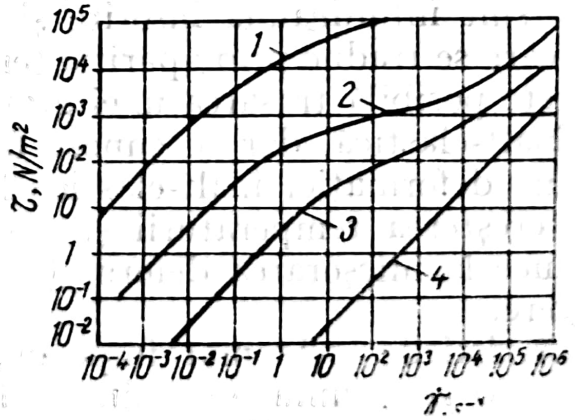


Fig. 10.1. Comparație între curbele de curgere ale topiturilor și soluțiilor de polimeri:

1 — topitură de polietilenă (indice de curgere = = 2,1) la 125°C; *2* — soluție 9% de poliizobutilenă la 25°C; *3* — soluție 3% de poliizobutilenă la 25°C; *4* — solvent newtonian (decalină) la 25°C [4].

Scanned with OKEN Scanner

tul că tensiunile mari de forfecare pot determina în polimeri destrucții mecanice sau „fracturi" ale jetului de polimer. Totuși, în unele cazuri (figura 10.1) s-au putut obține asemenea curbe de curgere, ce permit observarea deosebirilor în comportare a soluțiilor de concentrații diferite și a topiturilor într-o gamă foarte largă de viteze de forfecare [4].

10.2. COMPORTAREA REOLOGICA A TOPITURILOR DE POLIMERI

10.2.1. DEPENDENȚA VISCOZITĂȚII TOPITURILOR DE MASA MOLARĂ A POLIMERILOR

Corelația matematică empirică între viscozitatea la gradient de forfecare zero și masa molară medie gravimetrică stabilită de Bueche [7] pentru topiturile de polimeri se poate aplica polimerilor liniari și ramificați sub formă de soluții concentrate sau topituri [v. §§ 9.3.2]. Valabilitatea ecuațiilor (9.51—9.54) a fost demonstrată pe cale experimentală pentru diferite tipuri de polimeri în stare topită.

Concluzia cea mai importantă în acest caz este variația viscozității newtoniene maxime cu puterea 3, 4 a masei molare pentru valori ale masei molare mai mari decît o anumită valoare critică M :

$$\eta_0 = K_M M_g^{3,4} \text{ pentru } M_g > M_c \qquad (10.1)$$

La valori mai mici ale masei molare ($M_g < M_c$) dependența lui η_0 de M_g este mai puțin pronunțată, reprezentarea în coordonate logaritmice a relației (9.51) în acest domeniu dînd drepte cu panta egală cu 1.

În figura 10.2 s-au reprezentat datele experimentale asupra dependenței viscozității inițiale a topiturilor de polimetilene în funcție de numărul de atomi de carbon din catenă (*a*) și a topiturilor de polidimetilsiloxani în funcție de masa molară (*b*). Acestea demonstrează existența unei valori critice (Z_c și respectiv M_c), peste care caracterul variației viscozității se modifică, datorită apariției unei structuri complexe (încolăciri) în polimer.

Deosebit de interesantă s-a dovedit explicația teoretică dată de Bueche asupra caracterului dependenței $\eta_0(M_g)$ în domeniul $M_g < M_c$ în care se observă uneori că exponentul lui M_g [v. ec. (9.51')] este mai mare decît 1. În acest caz, este necesară utilizarea factorului de corecție $\zeta(\rho)$ [(v. ec. (9.55)] care reflectă influența capetelor libere ale catenelor macromoleculare asupra volumului liber al polimerului. Numai în domeniul $M > M_c$, cînd macromoleculele sînt suficient de mari, rolul cape-

Scanned with OKEN Scanner

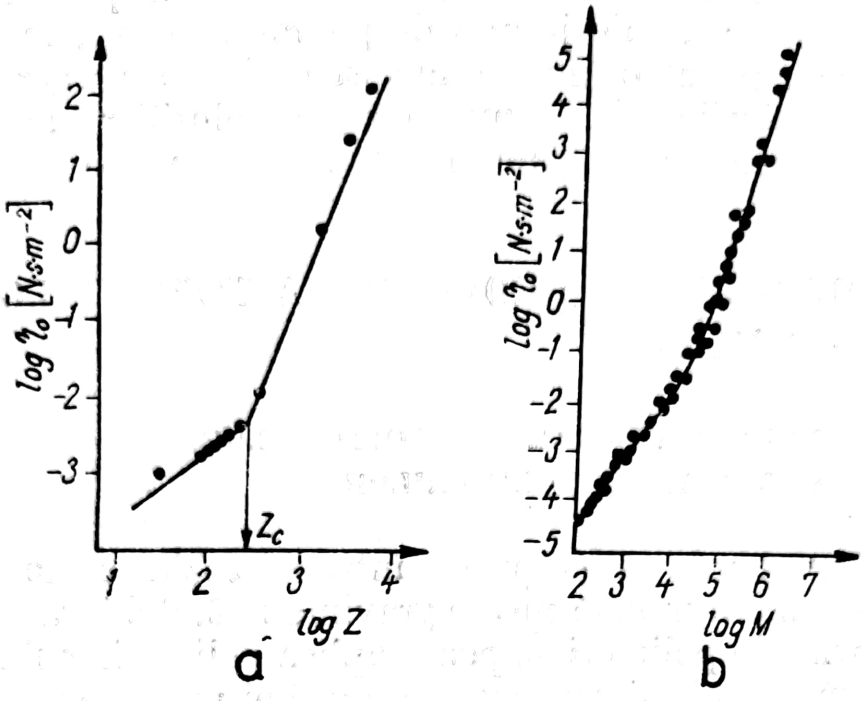


Fig. 10.2. Dependența viscozității inițiale a topiturilor de polimetilene cu numărul de atomi de carbon din catenă (*a*) și de polidimetlixiloxani de masa molară (*b*).

telor libere devine neglijabil și densitatea atinge o valoare limită dată pentru o serie polimer-omoloagă. Acest lucru este ilustrat în figura 10.3, *a*, în care s-a pus în evidență valoarea masei molare critice determinată pe baza dependenței $\eta_0(M)$. Se poate afirma că aceeași valoare a masei molare critice M_c într-o serie polimer-omoloagă corespunde atingerii valorii maxime a energiei de activare a curgerii (fig. 10.3, *b*). Aceasta înseamnă că mărimea M_c sau, mai exact, un domeniu îngust de mase molare din jurul lui M_c, reflectă modificarea proprietăților sistemului.

Cea mai mică energie de activare a curgerii este caracteristică compușilor macromoleculari cu catene foarte flexibile și cu interacțiuni intermoleculare slabe. Astfel sînt polidimetilsiloxanii (15 kJ/mol), cis-polibutadienele (17 kJ/mol), polietilenele liniare (25—29 kJ/mol). Introducerea în catenă a substituenților determină mărirea dimensiunilor segmentului și deci creșterea mărimii E. Astfel, trecerea de la polibutadienă la poliizopren corespunde unei creșteri a energiei de activare pînă la 55 kJ/mol iar la trecerea de la polietilenele liniare la polietilenele de înaltă presiune, la care, la 100 atomi din catena principală intră 5—10 ramificații, valoarea lui E crește de la 25—29 la 38—50 kJ/mol. Polimerii cu catene foarte rigide se caracterizează prin valori foarte mari ale energiei de activare a curgerii [32].

Variația viscozității cu masa molară este influențată, ca și în cazul soluțiilor de polimeri [v. fig. 9.21], de viteza de forfecare. Pentru valori

Scanned with OKEN Scanner

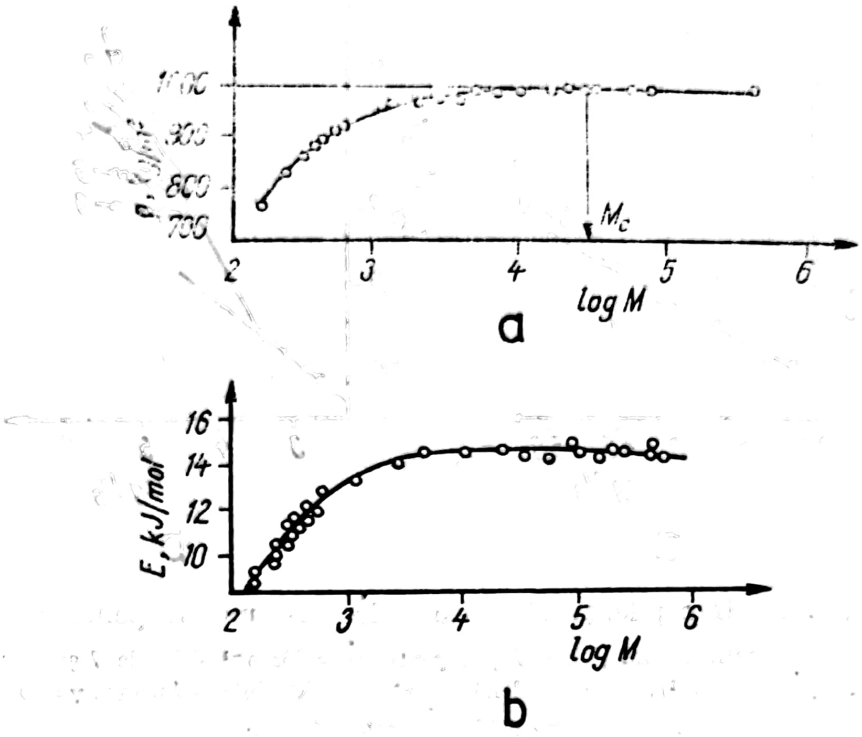


Fig. 10.3. Dependența de masa molară a densității (*a*) și a energiei de activare (*b*) a polidimetilsiloxanilor [16].

ale masei molare care nu depășesc M_c, graficul reprezintă o singură linie dreaptă, pe cînd, pentru $M > M_c$, reprezentările sînt divergente, constituind drepte cu pantă descrescătoare pe măsura creșterii gradientului de forfecare (figura 10.4).

Corelația viscozitate-viteză de forfecare depinde într-o măsură considerabilă și de distribuția masei molare a polimerului. Încercările de evidențiere cantitativă a influenței polidispersității au condus la relații empirice cum este aceea a lui Ninoniya și Ferry [25]:

$$\eta_0 = w_1\left(\frac{M_g}{M_{g1}}\right)^{2,4}\eta_{01} + w_2\left(\frac{M_g}{M_{g2}}\right)^{2,4}\eta_{02} \qquad (10.2)$$

în care η_0 este viscozitatea la forfecare zero a amestecului componenților 1 și 2 cu viscozitățile inițiale η_{01} și respectiv η_{02} și mase molare medii gravimetrice M_{g1} și M_{g2}; w_1 și w_2 sînt concentrațiile masice ale celor doi componenți, iar M_g este masa molară medie gravimetrică a amestecului. Această relație este aplicabilă amestecurilor de polimeri monodisperși, pentru care $M_g/M_n < 2,0$.

Scanned with OKEN Scanner

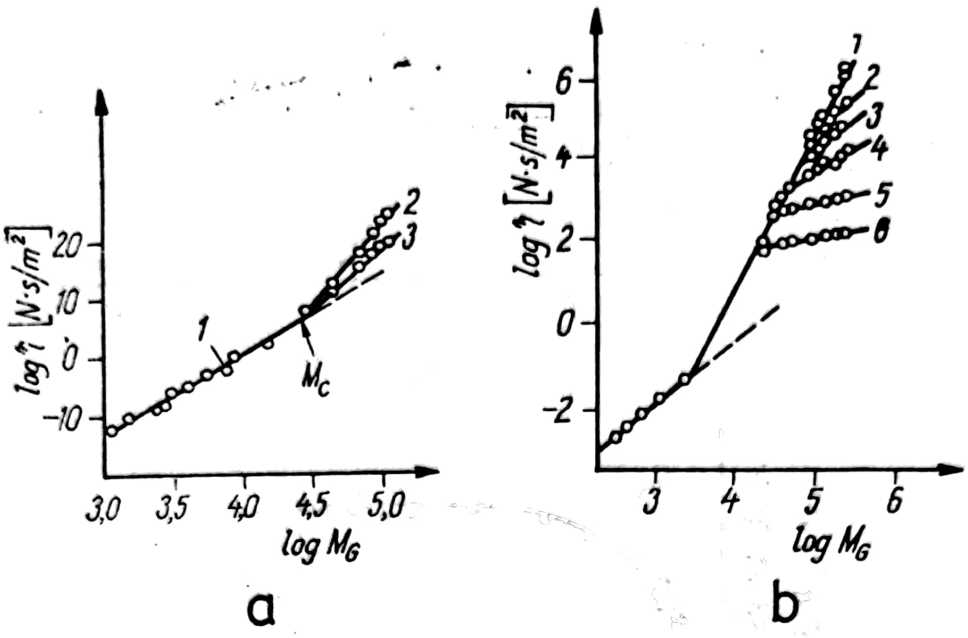


Fig. 10.4. Dependența viscozității de masa molară pentru:
a — polidimetilsiloxani (liniile *1* și *2* pentru $\dot{\gamma} = 235\ s^{-1}$ și liniile *1* și *3* pentru $\dot{\gamma} = 3130\ s^{-1}$); *b* — polietilenă liniară la 190°C (linia — *1* pentru $\dot{\gamma} = 0$ și liniile *2—6* pentru $\dot{\gamma}$ crescător) [30].

O relație mai exactă, care concordă mai bine cu datele experimentale a fost utilizată de Middlemann [24] pentru extinderea teoriei Bueche la polimerii polidisperși;

$$\eta_0 = w_1\left(\frac{\overline{M}_g}{\overline{M}_{g1}}\right)^{2,4}\left(\frac{\overline{M}_{g1}}{\overline{M}_{n1}}\right)^{-1}\eta_{01} + w_2\left(\frac{\overline{M}_g}{\overline{M}_{g2}}\right)^{2,4}\left(\frac{\overline{M}_{g2}}{\overline{M}_{n2}}\right)^{-1}\eta_{02} \qquad (10.3)$$

în care M_{n1} și M_{n2} sînt masele molare medii numerice ale celor doi componenți.

În figura 10.5 s-a reprezentat variația viscozității la gradient de forfecare zero în funcție de concentrația în amestec a polimerului cu masă molară ridicată, în comparație cu curbele obținute pe baza ecuațiilor (10.2) și (10.3). Se observă o concordanță mai bună a ec. (10.3) cu datele experimentale [8].

Viscozitatea polimerilor cu o distribuție largă a masei molare se micșorează odată cu creșterea vitezei de forfecare iar caracterul acestei modificări depinde de distribuția masei molare. Comparînd polimeri cu distribuție largă și îngustă a masei molare, dar cu aceeași masă molară medie, se constată că la probele cu polidispersitate accentuată apariția proprietăților nenewtoniene are loc la viteze de curgere mai scăzute decît în cazul probelor cu distribuție mai îngustă a masei molare. Ecua-

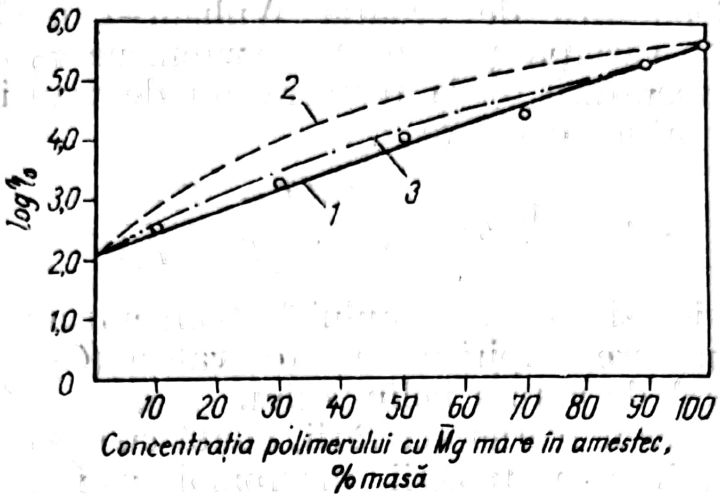


Fig. 10.5. Variația viscozității amestecului de polibutadiene bromurate topite în funcție de concentrația în amestec a speciei cu masă molară mare ($\overline{M}_{g1} = 11.600$; $\overline{M}_{g2} = 82.700$; $\overline{M}_{g1}/\overline{M}_{n1} = 2,2$; $\overline{M}_{g2}/\overline{M}_{n2} = 5,3$):

1 = datele experimentale; *2* = curba calculată conform ecuației (10.2); *3* — curba calculată conform ecuației (10.3) [8].

ția (10.4) exprimă dependența viscozității și gradientului de forfecare de distribuția masei molare [18]:

$$[\partial^2 \lg \eta / \partial (\lg \dot{\gamma})^2_{\rightarrow max}]^{-1} = 3,45 \lg \frac{\overline{M}_g}{\overline{M}_n} + 1,65 \qquad (10.4)$$

în care η_a este viscozitatea aparentă a topiturii de polimer, iar $\overline{M}_g$ și $\overline{M}_n$ sînt masele molare medii gravimetrică și respectiv numerică ale polimerului.

10.2.2. DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A VISCOZITĂȚII TOPITURILOR DE POLIMERI

Studiul dependenței viscozității polimerilor de temperatură prezintă o importanță deosebită pentru înțelegerea mecanismului procesului de curgere și pentru punerea în evidență a relației între structura macromoleculelor și comportarea lor de deformație. Dependența de temperatură influențează asupra proprietăților tehnologice ale polimerilor, deoarece sensibilitatea viscozității la modificarea temperaturii determină nu numai alegerea regimului de prelucrare, ci și calitatea produselor obținute și necesitatea aparaturii de reglare și control.

Creșterea temperaturii conduce la mărirea volumului liber al moleculelor și pe baza acestor considerente s-a elaborat ecuația (10.5), cu-

noscută sub denumirea de ecuația Williams-Landel-Ferry (WLF). Aceasta exprimă variația viscozității newtoniene η_0 a polimerilor la modificarea temperaturii de la temperatura de tranziție sticloasă T_v pînă la o temperatură oarecare T:

$$\lg \eta_0 = \lg \eta_v + \frac{C_1(T - T_v)}{C_2 + (T - T_v)} \tag{10.5}$$

în care η_v este viscozitatea sistemului la temperatura de vitrifiere, iar C_1 și C_2 sînt constante empirice ale căror valori ($C_1 = -17{,}44$; $C_2 = 51{,}6$) nu depind de natura polimerului.

Totodată, potrivit teoriei activării, odată cu creșterea temperaturii cînd apare posibilitatea trecerii macromoleculei dintr-o stare de echilibru în alta, un rol important îl joacă energia de activare. De aceea dependența viscozității de temperatură se poate exprima printr-o ecuație exponențială [v. ec. (9.46)] în funcție de energia de activare a curgerii vîscoase.

În condiții de variație a efortului și a gradientului de forfecare, ecuația lui Arrhenius se scrie sub forma:

$$\eta = Ae^{\frac{E_{\dot\gamma}}{RT}} \quad \text{sau} \quad \eta = Ae^{\frac{E_\tau}{RT}} \tag{10.6}$$

descriind variația viscozității la efort de forfecare constant și respectiv la gradient de forfecare constant. Raportul între E_τ și $E_{\dot\gamma}$ este exprimat de relația Bestul-Belcher:

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot\gamma}} = 1 - \dot\gamma \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_T \tag{10.7}$$

Dacă se cunoaște funcția $\eta(\tau)$, se poate găsi valoarea raportului $E_\tau/E_{\dot\gamma}$. Astfel, de exemplu, pentru polimerii care respectă legea puterii [v. ec. (4.2)], se obține:

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot\gamma}} = \frac{1}{n} \tag{10.8}$$

în care n este indicele de curgere.

În cazul cînd un material termoplastic are comportare newtoniană,

$$E_\tau = E_{\dot\gamma}, \text{ deoarece } \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_T = 0.$$

În figura 10.6 s-a reprezentat variația în coordonate semilogaritmice a viscozității newtoniene inițiale η_0 cu temperatura (fig. 10.6, *a*)

Scanned with OKEN Scanner

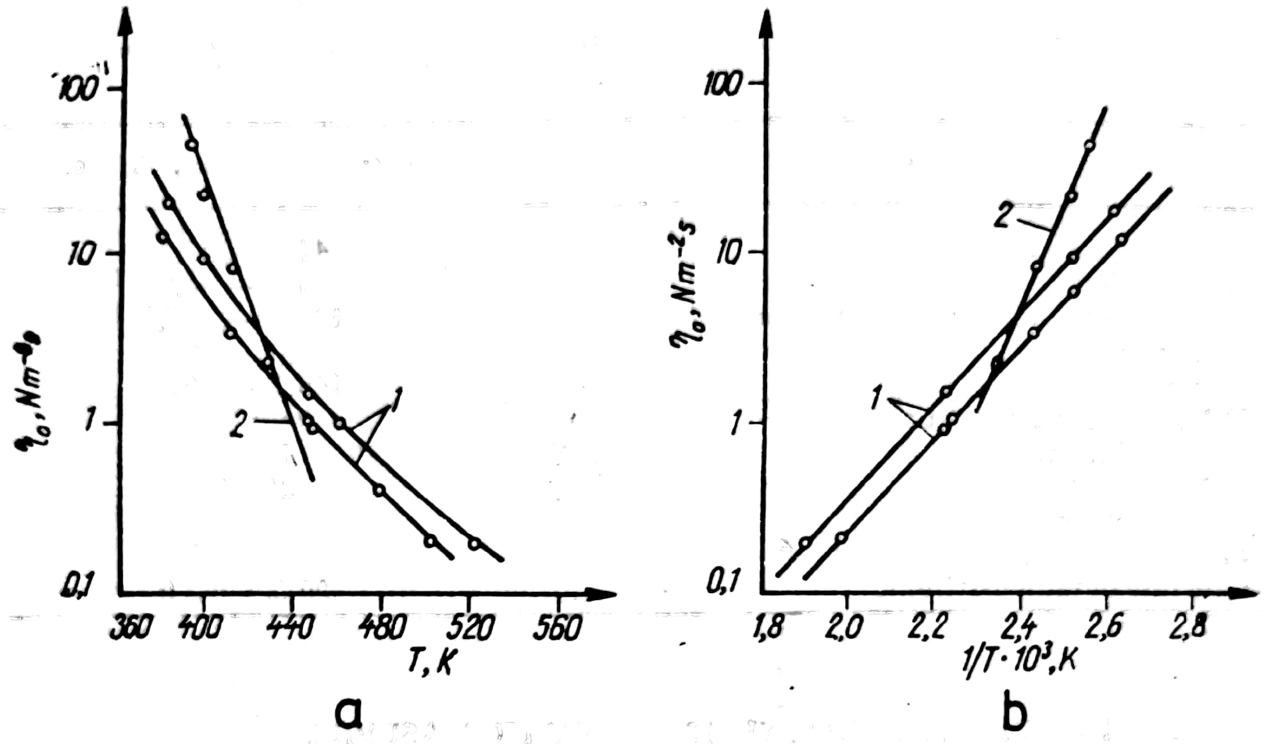


Fig. 10.6. Variația viscozității newtoniene inițiale a polietilenei (liniile *1*) și a polivinilbutiralului (liniile *2*) cu temperatura (*a*) și cu inversul temperaturii (*b*) [23].

și cu inversul temperaturii (fig. 10.6, *b*) pentru doi polimeri diferiți. Se observă că în ambele cazuri punctele experimentale se plasează pe linii dreapte sau foarte apropiate de o dreaptă, deci se poate afirma că ele satisfac ecuațiile propuse:

$$\eta_i = ae^{-bT} \tag{10.9}$$

unde *a* și *b* sînt constante empirice (pentru cazul *a*) sau ec. (9.46) (pentru cazul *b*) [23].

Pe baza reprezentării dependenței $\lg \eta_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$, se pot obține valorile numerice ale energiei de activare a curgerii viscoase pentru topiturile de polimeri.

În tabelul 10.1 s-au prezentat valorile energiei de activare a curgerii viscoase a cîtorva topituri de polimeri și cauciucuri [29].

Influența temperaturii asupra proprietăților reologice ale topiturilor de polimeri este mai bine pusă în evidență de curbele de variație a viscozității cu viteza de forfecare și de reogramele acestor sisteme tratate în §§ 10.2.4.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.1

Valori ale energiei de activare a curgerii pentru topiturile unor polimeri

Polimerul	Energia de activare, kJ/mol
Polietilenă	41,8 — 53,5
Polipropilenă	41,8 — 46,0
Polipropilenă modificată cu lignină	121,5 — 127,7
Polistiren	92,0 — 96,3
Polivinilclorură	146,7 — 167,6
Poliviniclorură plastifiată	210 — 310
Polivinilbutiral	108,8
Polivinilacetat	251,4
Poliizobutilenă	67 — 69
Cauciuc natural	33,5 — 37,7
Cauciuc butadien-stirenic	56,5 — 62,0

10.2.3. INFLUENȚA PRESIUNII HIDROSTATICE ASUPRA VISCOZITĂȚII TOPITURILOR

Presiunea hidrostatică în procesele de prelucrare a termoplastelor atinge valori considerabile, a căror influență asupra proprietăților reologice ale topiturilor trebuie neaparat luată în seamă. Astfel, de exemplu, în capul de extrudere presiunea poate ajunge pînă la $(3 \ldots 4) \cdot 10^7$ N/m², iar în majoritatea mașinilor de injecție presiunea are valori cuprinse între $8 \cdot 10^7$ și $12 \cdot 10^7$ N/m².

Cercetările experimentale au demonstrat că efectul presiunii hidrostatice asupra viscozității se manifestă mult mai accentuat în cazul topiturilor de polimeri decît la lichidele micromoleculare. Prin modificarea presiunii de la $3{,}4 \cdot 10^7$ N/m² la $17{,}5 \cdot 10^7$ N/m², viscozitatea aparentă a polietilenei la temperatură de 150°C și gradient de forfecare de 500 s^{-1}, crește de 5,6 ori. De asemenea, în cazul polistirenului, viscozitatea aparentă determinată la 196°C și gradient de forfecare de 70 s^{-1} crește de 135 ori, la o creștere a presiunii de la $1{,}4 \cdot 10^7$ la $17{,}5 \cdot 10^7$ N/m² [29].

Această deosebire în ceea ce privește influența presiunii asupra viscozității se explică prin configurația diferită a elementelor de curgere ale celor doi polimeri.

Prin analogie cu aplicarea principiului superpoziției în cazul influenței temperaturii asupra viscozității [v. ec. (10.12)], efectul presiunii

Scanned with OKEN Scanner

hidrostatice asupra viscozității la un gradient de forfecare oarecare, se poate lua în considerare prin introducerea coeficientului de corecție a presiunii:

$$a_p = \frac{\eta(P_2)}{\eta(P_1)} \frac{\rho(P_1)}{\rho(P_2)} \qquad (10.10)$$

unde $\eta(P_1)$ și $\eta(P_2)$ sînt valorile viscozității newtoniene corespunzătoare presiunilor hidrostatice P_1 și P_2;

$\rho(P_1)$ și $\rho(P_2)$ sînt densitățile topiturii la presiunile P_1 și respectiv P_2.

10.2.4. DEPENDENȚA VISCOZITĂȚII TOPITURILOR DE TENSIUNEA ȘI DE VITEZA DE FORFECARE

În procesele de prelucrare a polimerilor are loc variația viscozității în funcție de condițiile de deformație.

Comportarea nenewtoniană a topiturilor și a soluțiilor de polimeri se bazează, după cum s-a arătat, pe două caracteristici principale de structură a acestora: forma asimetrică a macromoleculei și dimensiunile elementelor structurale independente cinetic. Sub acțiunea unor forțe tangențiale, are loc orientarea macromoleculelor în direcția de curgere, ceea ce determină modificarea structurii și deci a viscozității. Această orientare este cu atît mai puternică cu cît este mai mare gradientul de viteză aplicat sistemului. La viteze mici de forfecare, cînd predomină acțiunea de dezorientare a mișcării termice, deci nu este posibilă orientarea macromoleculelor, materialul se comportă ca un lichid newtonian cu viscozitatea mare. La viteze mari de forfecare, viscozitatea devine foarte mică, apropiindu-se de mărimea corespunzătoare sistemului format din molecule mici (monomer). Creșterea temperaturii împiedică orientarea macromoleculelor, datorită creșterii intensității mișcării browniene. Ca urmare, odată cu creșterea temperaturii, diferența dintre valorile viscozității newtoniene la gradienți de forfecare mici și mari, se va micșora, iar domeniul curgerii nenewtoniene se va deplasa către gradienți mari de forfecare. De asemenea, indicele de curgere se mărește, iar comportarea nenewtoniană (pseudoplasticitatea) se manifestă în măsură mai mică la mărirea temperaturii.

Flexibilitatea catenei macromoleculare influențează comportarea reologică a topiturilor de polimeri, deoarece, chiar la viteze mici de forfecare, anumite părți ale macromoleculelor se vor orienta cu ușurință.

Dimensiunile elementelor cinetice, mai ales cînd acestea sînt reprezentate de grupuri de molecule și nu de molecule unice, se micșorează odată cu creșterea efortului sau gradientului de forfecare. Curgerea

Scanned with OKEN Scanner

acestor sisteme este mult influențată de forțele intermoleculare. Influența dimensiunilor elementelor structurale este dominantă în cazurile în care moleculele polimere sînt aproximativ izodimensionale, precum și în cazul deformării pastelor care reprezintă suspensii de particule solide în lichide [4].

După cum s-a precizat și în cazul soluțiilor, curba clasică completă de curgere a unui lichid nenewtonian prezintă trei domenii distincte. Primul domeniu corespunde unor gradienți mici de forfecare, în care comportarea newtoniană este caracterizată prin valoarea maximă a viscozității newtoniene. Într-un astfel de regim de curgere nu au loc modificări structurale și deci viscozitatea rămîne constantă.

Domeniul intermediar al curbei, numit ramura structurală, în care odată cu variația gradientului de forfecare are loc și modificarea viscozității prezintă o importanță deosebită pentru topiturile de polimeri, deoarece în acest domeniu se realizează prelucrarea polimerilor.

În porțiunea a treia — domeniul viscozității newtoniene minime — la viteze de forfecare mari, viscozitatea atinge valoarea cea mai mică și practic nu se modifică. În cazul topiturilor acest domeniu de obicei nu este observat, deoarece la valori destul de mici ale vitezei de deformație apar fenomenele de distrucție termo-mecanică și de „fracturi" în polimer.

Curbele de curgere obținute la diferite temperaturi (130°C pentru curba inferioară, 150, 170, 190, 210 și 230°C pentru curbele superioare) pentru topiturile de polietilenă de înaltă presiune (figura 10.7) demonstrează comportarea nenewtoniană a acestor sisteme, evidențiind și influența temperaturii asupra comportării reologice. Liniile punctate orizontale și verticale permit urmărirea efectului temperaturii la gradient și respectiv efort de forfecare constant. Se poate observa că dependența viscozității de temperatură este mai pronunțată pentru $\eta = \eta_0$. De asemenea, lungimea liniilor punctate orizontale scade pe măsura creșterii gradientului de forfecare, pe cînd lungimea celor verticale corespunzătoare diferitelor eforturi de forfecare variază foarte puțin. Avînd în vedere faptul că:

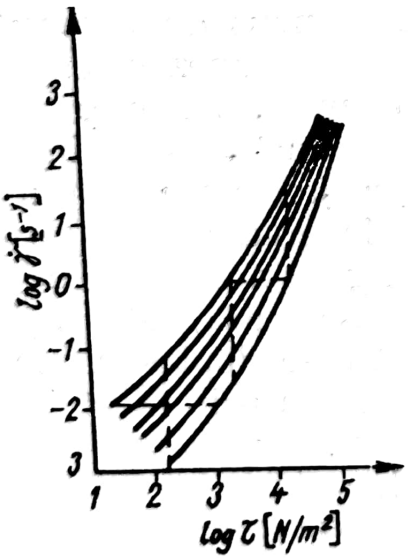


Fig. 10.7. Curbele de curgere ale topiturilor de polietilenă de înaltă presiune la diferite temperaturi [19].

$$\Delta(\lg \eta)_{T_1-T_2} = \lg \eta_{T_1} - \lg \eta_{T_2} = \lg\left(\frac{\tau}{\dot{\gamma}}\right)_{T_1} - \lg\left(\frac{\tau}{\dot{\gamma}}\right)_{T_2} = \Delta(\lg \tau)_{T_1-T_2} - \Delta(\lg \dot{\gamma})_{T_1-T_2} \tag{10.11}$$

înseamnă că aceste linii corespund diferențelor între logaritmul viscozității aparente la două temperaturi diferite. În regiunea curgerii newtoniene, în care τ este proporțional cu $\dot{\gamma}$, valoarea diferenței $\Delta(\lg \eta)$ este independentă de condițiile în care se compară viscozitățile la diferite temperaturi (efort de forfecare constant sau gradient de forfecare constant). În domeniul nenewtonian însă acest lucru nu mai este valabil, existînd diferențe notabile între $\Delta(\lg \tau)$ și $\Delta(\lg \dot{\gamma})$.

În general, comportarea reologică a sistemelor polimere este redată de reogramele $\tau = f(\dot{\gamma})$ sau de variația viscozității aparente cu gradientul de forfecare. În figura 10.8 sînt prezentate curbele de variație a viscozității aparente a trei polimeri în funcție de gradientul de forfecare la diferite temperaturi.

După cum s-a arătat și în cazul soluțiilor de polimeri [v. §§ 9.3.5], se obișnuiește să se compare diferitele stări ale sistemelor polimere în regim de curgere staționară cu starea în care procesul de curgere este descris de ecuația lui Newton și viscozitatea are valoarea inițială maximă. De aceea se utilizează raportul η/η_0 numit și viscozitate redusă care arată în ce măsură viscozitatea sistemului polimer este afectată de modificările structurale în timpul curgerii. Utilizînd ca măsură a intensității deformației gradientul de forfecare redus $(\dot{\gamma}\eta_0)$, reprezentarea grafică $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}\eta_0)$ conduce la obținerea caracteristicilor invariante cu temperatura (curbele punctate din figurile 10.8 *a*, *b* și *c*). Dar universalitatea și invarianța cu temperatura ale acestor reprezentări sînt valabile numai cu o oarecare aproximație, datele experimentale formînd o bandă îngustă în jurul unei curbe medii (figura 10.9). Această caracteristică universală medie a proprietăților vîscoase ale topiturilor poate fi descrisă [31] printr-o ecuație de forma:

$$\eta_0/\eta_a = 1 + k_1(\dot{\gamma}\eta_0)^m + k_2(\dot{\gamma}\eta_0)^{2m} \qquad (10.12)$$

în care $k_1 = 6{,}12 \cdot 10^{3}$; $k_2 = 2{,}85 \cdot 10^{-4}$ și $m = 0{,}355$ (mărimile fiind exprimate în unități CGS).

Deoarece $\dot{\gamma} = \tau/\eta$, argumentul caracteristicei descrise mai sus poate fi scris sub forma $\tau(\eta_0/\eta_a)$, ceea ce a condus la concluzia că reprezentarea caracteristicei independente de temperatură se poate face și ca o funcție de efortul de forfecare: $\eta_0/\eta_a = f(\tau)$. Această funcție se poate exprima analitic printr-o serie de puteri:

$$\eta_0/\eta_a = 1 + \sum_{i=1}^{n} k_i|\tau|^m \qquad (10.13)$$

unde k_i sînt constante independente de natura polimerului. Este evident faptul că pentru $\tau \to 0$, $f(\tau) = \eta_0/\eta_a = 1$.

Scanned with OKEN Scanner

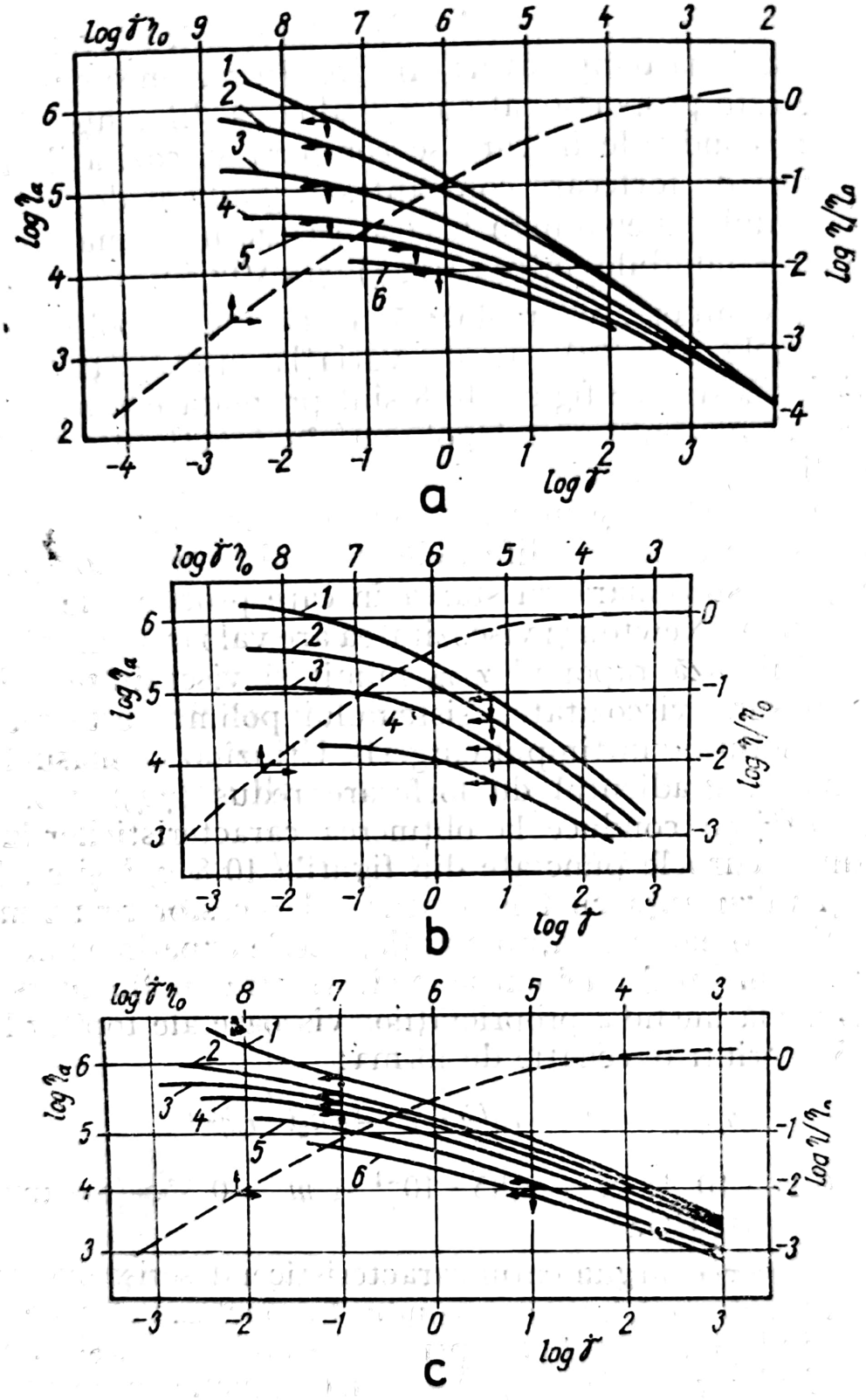


Fig. 10.8. Variația viscozității aparente cu gradientul de forfecare și caracteristica invariantă de temperatură (curbele punctate) pentru:

a — polietilenă la: *1* — 130°C; *2* — 150°C; *3* — 170°C; *4* — 190°C; *5* — 210°C și *6* — 230°C; *b* — polistiren la: *1* — 170°C; *2* — 190°C; *3* — 210°C și *4* — 230°C; *c* — polipropilenă la: *1* — 190°C; *2* — 210°C; *3* — 230°C; *4* — 250°C; *5* — 270°C și *6* — 290°C (34).

Scanned with OKEN Scanner

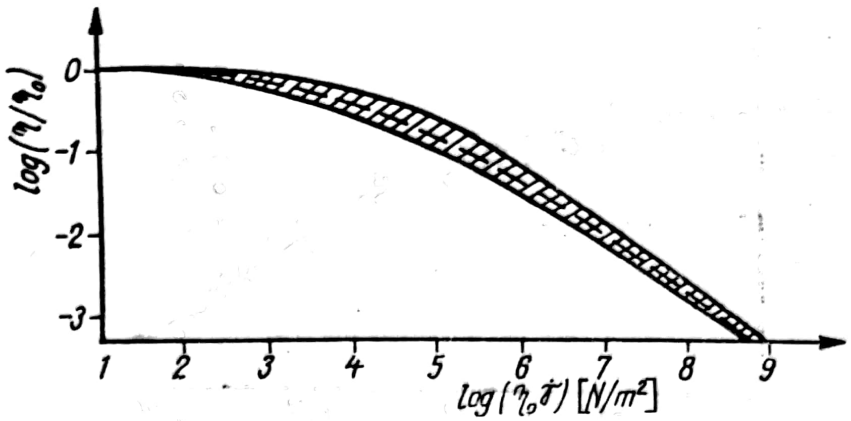


Fig. 10.9. Caracteristica universală a viscozității topiturilor de polimeri (curba punctată reprezintă curba medie) [31].

Prin compararea ecuațiilor (10.1), (10.5) și (10.12), se poate obține, pentru polimerii cu $\bar{M}_g > M_c$:

$$\lg \eta_a(M, T, \tau) = \lg \eta_{0,c} + 3{,}4 \lg\left(\frac{\bar{M}_g}{M_c}\right) + \frac{C_1(T - T_v)}{C_2 + T - T_v} + f(\tau) \quad (10.14)$$

unde $\eta_{0,c}$ reprezintă viscozitatea newtoniană maximă a polimerului cu masa molară egală cu M_c și la temperatura T_v. Se poate considera că tranziția sticloasă a polimerilor corespunde unei valori a viscozității $\eta_{0,c} = 10^{12}$ N · s/m². Descrierea proprietăților vîscoelastice ale unei topituri este condiționată de cunoașterea celor două caracteristici ale seriei polimer analoge: masa molară critică M_c și temperatura de vitrifiere T_v, ale căror valori depind de structura și flexibilitatea catenei macromoleculare și de forțele de interacțiune intermoleculară [31].

După cum s-a arătat [v. § 10.1], studiile asupra polietilenelor au scos în evidență diferențe în comportarea reologică între polimerii liniari și ramificați [5]. De aceea, s-au construit reograme generalizate, independente de temperatură, de masa molară medie gravimetrică și de gradul de ramificare, apreciat prin factorul $a_r = (\eta_{0l}/\eta_{0r})^{1/3,38}$, în care η_{0l} și η_{0r} reprezintă viscozitățile inițiale ale polimerului liniar și respectiv ramificat. O asemenea reogramă generalizată s-a reprezentat în figura 10.10, folosind ca argument $\lg(\eta_0 \dot{\gamma} \bar{M}_g/a_r)$. Abaterile unor puncte de la curba trasată s-au pus pe seama polidispersității probelor analizate.

Dependența viscozității de gradientul sau tensiunea de forfecare este prezentată adesea sub forma unor formule empirice, cele mai des utilizate fiind cuprinse în tabelul 10.2.

Formulele (1—8) sînt diferite variante ale legii puterii exprimată de obicei sub forma ecuației (8). Formulele (9—12) sînt funcții expo-

Scanned with OKEN Scanner

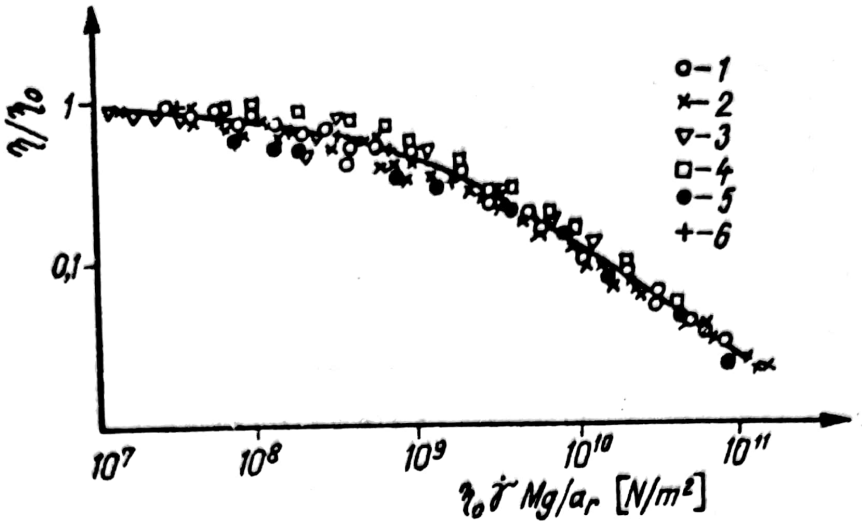


Fig. 10.10. Reograma generalizată a topiturilor de polimeri în funcție de $\eta_0\dot{\gamma}\, M_g/a_r$:

1 — polietilenă de joasă densitate; *2* — polietilenă de densitate mare; *3* — polietilenă de densitate medie; *4* — polibutenă; *5* — polipentenă; *6* — polipropilenă [5].

Tabelul 10.2

Formule empirice pentru dependența viscozității de efortul sau gradientul de forfecare [32]

Nr. crt.	Forma ecuației $\eta(\tau)$ sau $\eta(\dot{\gamma})$	$\eta(\tau)$	$\eta(\dot{\gamma})$	$\dot{\gamma}(\tau)$
1	$\eta = \eta_0[1 + (\tau/G)]^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-1}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-1/2}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^2$
2	$\eta = \eta_0[1 + (\tau/G)^2]^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-2}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-2/3}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^3$
3	$\eta = \eta_0[1 + k\dot{\gamma}^{1/2}]^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-1}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-1/2}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^2$
4	$\eta = \eta_0(1 + k\dot{\gamma}^{2/3})^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-2}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-2/3}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^3$
5	$\eta = \eta_0(1 + k_1\dot{\gamma}^{3,4})^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-3}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-3/4}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^4$
6	$\eta = \eta_0(1 + k_1\dot{\gamma}^{0,355} + k_2\dot{\gamma}^{0,71})^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-2,45}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-0,71}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^{3,45}$
7	$\eta = \eta_0(1 + k\tau^{\alpha})^{-1}$	$\eta \sim \tau^{-\alpha}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{-\alpha(1+\alpha)}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^{1+\alpha}$
8	$\eta = K'\tau^{(n-1)/n}$; $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$	$\eta \sim \tau^{1-\frac{1}{n}}$	$\eta \sim \dot{\gamma}^{n-1}$	$\dot{\gamma} \sim \tau^{1/n}$
9	$\eta = \eta_0 \exp(-a/\tau)$	Dependențe de tip exponențial		
10	$\eta = \eta_0 \exp(-a/\tau^2)$			
11	$\eta = \eta_0 \exp(-a/\dot{\gamma})$			
12	$\eta = \eta_0[(\eta/\eta_0) - a]\ln(1 + K\dot{\gamma}^{b})$			

Obs.: În afară de η, τ și γ care sînt mărimile cunoscute, toate celelalte simboluri reprezintă constante empirice.

Scanned with OKEN Scanner

nențiale și nu cuprind formule care au o bază teoretică, cum sînt formulele de tip Eyring.

Din relațiile (1—8) rezultă ca pentru $\dot{\gamma} \to 0$ și $\tau \to 0$, $\eta = \eta_0$, iar pentru $\dot{\gamma} \to \infty$ și $\tau \to \infty$, $\eta = 0$. Pentru sistemele polimere foarte viscoase, $\eta \ll \eta_0$. De aceea utilizarea formulelor (1—8) prezintă dezavantajul unei descrieri incorecte a dependenței viscozității aparente de $\dot{\gamma}$ și τ la valori foarte mari ale acestora.

Legea puterii (formula 8) nu poate descrie comportarea sistemelor polimere pentru valori ale tensiunii și gradientului de forfecare apropiate de zero și de aceea nu poate fi utilizată pentru calculul viscozității inițiale. Totuși, în domeniul de valori ale lui τ și $\dot{\gamma}$ întîlnite în tehnologiile de prelucrare formula (8) descrie destul de exact comportarea multor sisteme polimere. Pe baza ei se poate determina cu ușurință indicele de curgere și este folosită pe scară largă pentru descrierea anomaliei viscozității sistemelor polimere.

În cazul formulelor de tip exponențial (9—12), se obține, pentru valorile limită ale efortului și gradientului de forfecare: $\eta = \eta_0$ cînd $\tau \to 0$ și $\dot{\gamma} \to 0$ și $\eta = 0$ cînd $\tau \to \infty$ și $\dot{\gamma} \to \infty$, prezentînd același inconvenient al anulării viscozității η_∞. Pentru o descriere mai exactă a fenomenului curgerii viscoase, se folosesc formule modificate, în care se introduce mărimea η_∞, obținîndu-se modele reologice care conțin drept constante de material η_0, η_∞, n, k etc. [v. cap. 4].

10.3. PROPRIETĂȚILE VÎSCOELASTICE ALE TOPITURILOR DE POLIMERI

Proprietățile mecanice ale sistemelor polimere în curgere se pot determina atît în condițiile unor regimuri de deformație staționare (curgere vîscoasă stabilizată) cît și în diferite regimuri nestaționare (de exemplu în regim de fluaj, de solicitare armonică, de relaxare a eforturilor etc.). În primul caz, proprietățile sistemului sînt caracterizate cu ajutorul viscozității aparente, numită și viscozitate staționară η_a, iar în al doilea caz — prin unele funcții vîscoelastice cum sînt viscozitatea dinamică η' sau spectrul de relaxare. În domeniul deformațiilor liniare, toate funcțiile vîscoelestice sînt corelate prin relații cunoscute, astfel încît cunoscînd, de exemplu, viscozitatea dinamică sau spectrul de relaxare, se pot obține celelalte proprietăți ale sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimile η_a și η' depind de regimul de deformație: η_a depinde de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$, pe cînd η' depinde de frecvența ω. Pentru un număr mare de soluții și topituri de polimeri, este îndeplinită egalitatea $\eta_a = \eta'$ în condițiile $\dot{\gamma} = \omega$, în care a este o constantă caracteristică sistemului, avînd valori cuprinse între 2 și 4 [20].

10.3.1. CARACTERISTICILE DINAMICE ALE TOPITURILOR DE POLIMERI

Prin măsurători dinamice se determină energia înmagazinată de polimer și redată de acesta în fiecare jumătate a ciclului de solicitare. Această energie este reprezentată prin modulul de înmagazinare G'. Totodată se determină rezistența polimerului la deformare, datorită disipării energiei, adică transformării unei părți din lucrul mecanic de deformare în căldură. Această parte a rezistenței corpului la deformare este caracterizată prin modulul pierderilor G''. Raportul $G''/G' = \operatorname{tg} \delta$ se numește tangenta pierderilor. Rezistența totală a sistemului polimer față de deformația ciclică este caracterizată de modulul complex de elasticitate, a cărei valoare absolută este dată de $|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$. Modulul de elasticitate complex are același sens fizic ca și efortul de forfecare în curgerea staționară a sistemelor polimere, acesta din urmă depinzînd atît de rezistența la deformarea înalt-elastică cît și de rezistența față de curgerea vîscoasă.

În condițiile unei deformații ciclice, se definește viscozitatea complexă $\eta^* = \eta' - i\eta''$, a cărei valoare absolută este $|\eta^*| = |G^*|/\omega$, așa cum $\eta_a = \tau/\dot{\gamma}$.

Viscozitatea dinamică depinde de modulul pierderilor G'' și este definită prin relația:

$$\eta' = G''/\omega = \frac{\eta}{1 + \omega^2 t_r^2} \quad (10.15) \quad \text{iar} \quad \eta'' = G'/\omega = \frac{\eta \cdot \omega}{1 + \omega^2 t_r^2} \quad (10.16)$$

$\eta''(\omega)$ prezintă un maxim pentru o valoare critică ω_0 a frecvenței, iar $\eta'(\omega)$ trece printr-un punct de inflexiune. În planul complex (η', η''), punctele experimentale se plasează pentru fiecare polimer studiat pe un arc circular, ca în figura 10.11.

Caracteristicile dinamice ale polimerilor sînt prezentate [9, 21] sub forma dependenței componentelor modulului de elasticitate de frecvență $\lg G' = f(\lg \omega)$ și $\lg G'' = f(\lg \omega)$ [v. fig. 9.41 și 9.42]. În figura 10.12 s-a reprezentat variația componentelor modulului de elasticitate complex pentru două probe de polietilenă cu masă molară diferită.

Scanned with OKEN Scanner

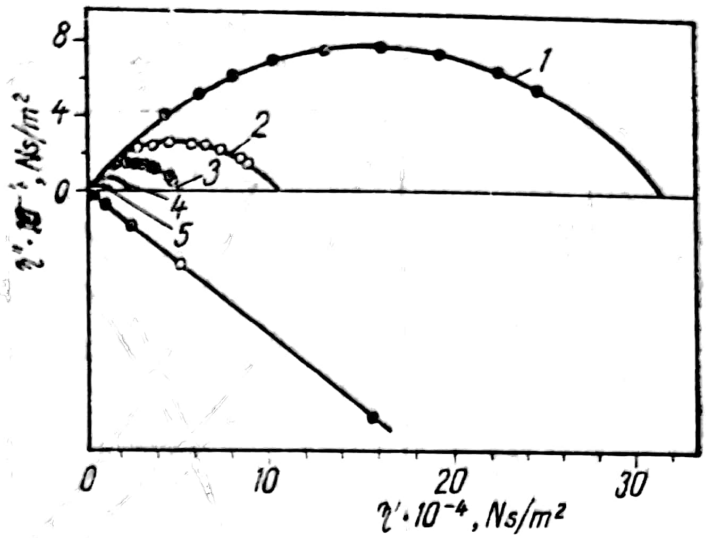


Fig. 10.11. Reprezentarea componentelor viscozității complexe pentru polistiren cu $\overline{M}_g = 310\,000$ și $\overline{M}_g / \overline{M}_n = 2{,}45$ la temperatura de: *1* — 160°C; *2* — 170°C; *3* — 180°C; *4* — 190°C; *4* — 190°C; *5* — 200°C [22].

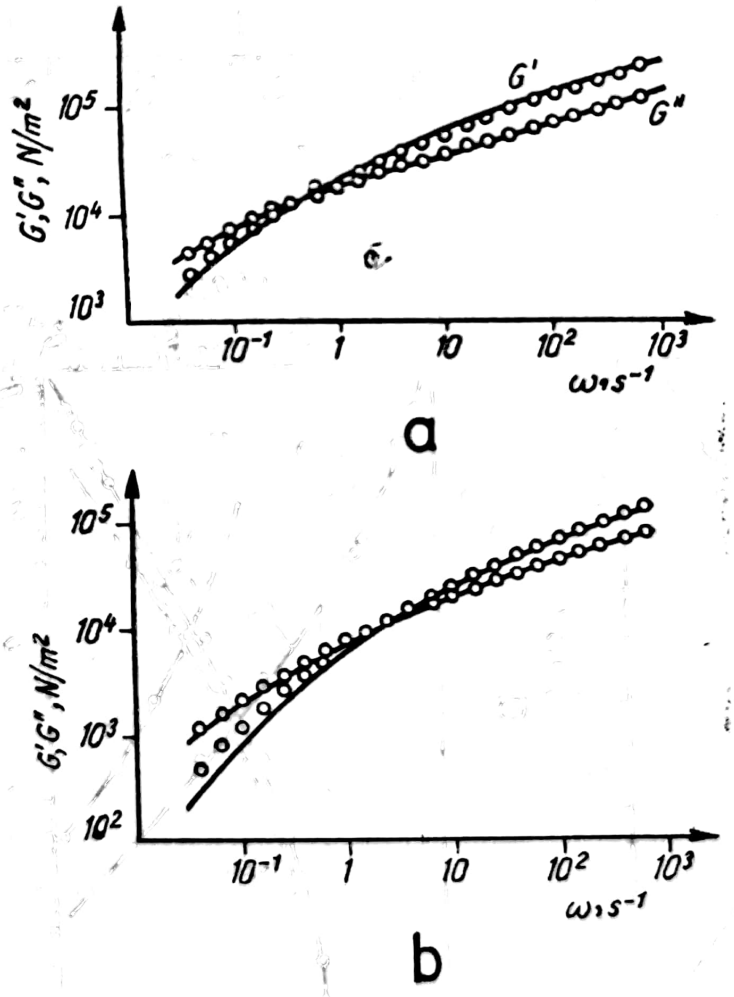


Fig. 10.12. Dependența de frecvență a componentelor modulului de elasticitate pentru topituri de polietilenă cu $\overline{M}_g = 3{,}72 \cdot 10^5$ (*a*) și $\overline{M}_g = 4{,}54 \cdot 10^5$ (*b*) [6].

Scanned with OKEN Scanner

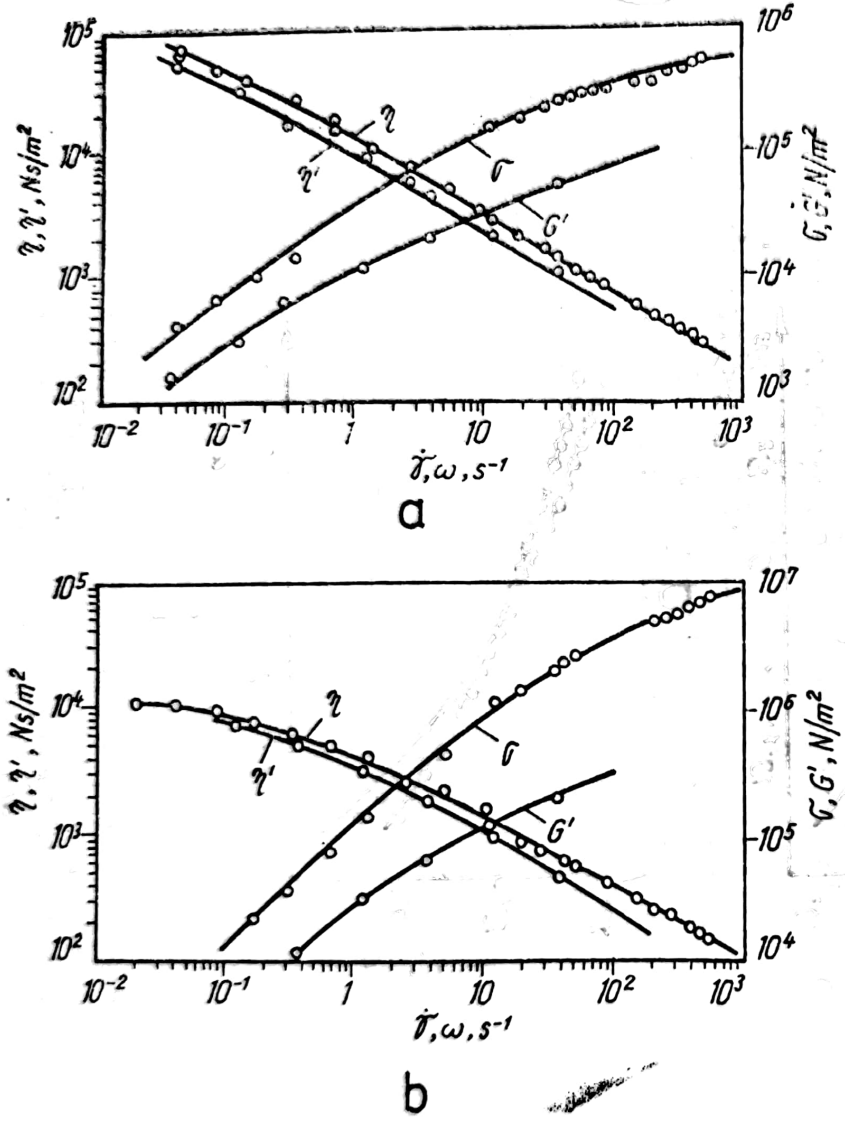


Fig. 10.13. Proprietățile reologice ale polietilenei de densitate înaltă (*a*) și de densitate joasă (*b*) la 200°C [13].

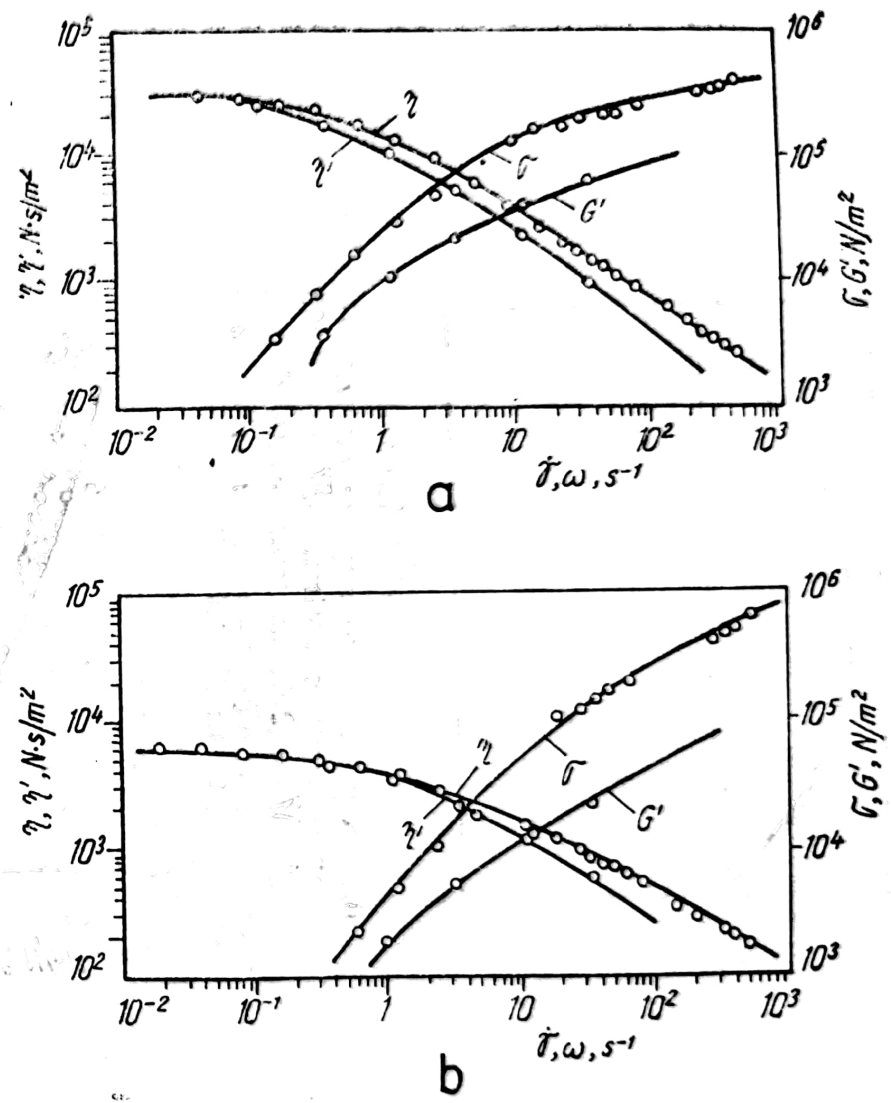


Fig. 10.14. Proprietățile reologice ale polistirenului (*a*) și ale polipropilenei (*b*) la 200°C [13].

Scanned with OKEN Scanner

Mai concludentă privind proprietăţile reologice ale topiturilor de polimeri s-a dovedit reprezentarea (figura 10.13 şi 10.14) pe aceeaşi diagramă a variaţiei viscozităţii aparente şi a primei diferenţe a eforturilor normale pe de o parte şi a viscozităţii dinamice şi a modulului de înmagazinare G' pe de altă parte în funcţie de gradientul de forfecare şi respectiv frecvenţa solicitării [14]. Se observă că forma curbelor corespunzătoare viscozităţii aparente η şi a viscozităţii dinamice η' este foarte asemănătoare, după cum şi curbele $\sigma(\dot{\gamma})$ şi $G'(\omega)$ se aseamănă foarte mult. Această analogie între caracteristicile curgerii staţionare şi cele dinamice este semnalată adesea în literatură şi a determinat elaborarea de modele care să corespundă comportării reale a polimerilor [v. §§ 10.3.3].

Datele experimentale privind proprietăţile dinamice ale soluţiilor şi topiturilor de polimeri pot fi reprezentate sub forma dependenţei $\lg(\eta'/\eta_0) = f(\lg \omega\, a_T)$ (figura 10.15) obţinîndu-se o curbă universală identică cu caracteristica analogă a proprietăţilor reologice $\lg(\eta_a/\eta_0) = f(\lg \dot{\gamma}\, a_T)$, dacă se admite că $\dot{\gamma} = \omega$ [29].

Dependenţa viscozităţii dinamice de frecvenţă este exprimată adesea sub forma prezentată în figura 10.16, avînd ca argument produsul (ωt_r) şi realizînd o comparaţie între valorile lui η' şi acelea ale viscozităţii newtoniene η_1. Este interesant de remarcat că în domeniul frecvenţelor joase, viscozitatea dinamică este practic constantă şi egală cu viscozitatea elementului newtonian al modelului Maxwell.

10.3.2. SPECTRUL DE RELAXARE A EFORTULUI ÎN POLIMERII TOPIŢI

Măsurarea caracteristicilor dinamice ale sistemelor polimere are o pondere deosebită în cercetarea acestora, aspectul cel mai important fiind spectrul de relaxare derivat pe baza acestor măsurători. Diferitele

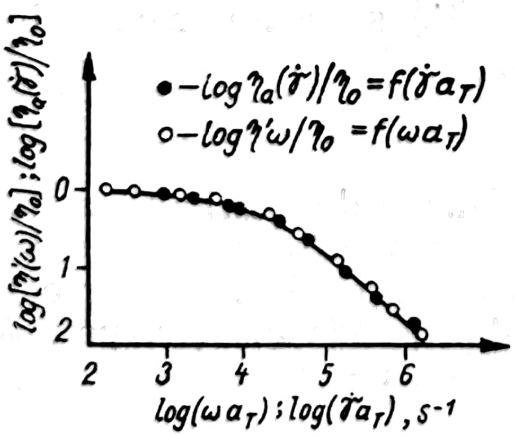


Fig. 10.15. Caracteristica universală a proprietăţilor dinamice şi reologice ale topiturilor de polimeri [29].

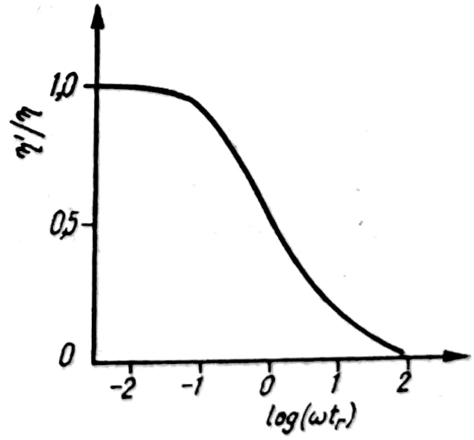


Fig. 10.16. Dependenţa viscozităţii dinamice de produsul dintre frecvenţă şi timpul de relaxare.

elemente structurale ale polimerilor necesită diferiți timpi pentru reanranjarea lor spontană, sub acțiunea agitației termice. Există, deci, o gamă de frecvențe sau de timpi de relaxare care determină abilitatea tuturor elementelor structurale de a se dispune într-un anumit mod în sistem.

Prin analogie cu modulul de elasticitate, se introduce o altă caracteristică reologică a sistemelor polimere-modulul de relaxare $G(t)$, definit prin relația:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{H(t_r)}{t_r} e^{-t/t_r} dt_r \qquad (10.17)$$

în care $H(t_r)$ este funcția de distribuție a timpului de relaxare t_r, numită spectru de relaxare, astfel încît $H(t_r)dt_r$ reprezintă viscozitatea totală a tuturor elementelor Maxwell între t_r și $t_r + dt_r$ [13].

Forma curbelor ce reprezintă funcțiile $G(t)$ pentru polipropilenă topită, la diferite temperaturi este redată în figura 10.17; se observă că aceste curbe se pot suprapune printr-o translație în lungul axei timpului [10].

Viscozitatea newtoniană η_0 se poate exprima în funcție de spectrul de relaxare, sub forma:

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} H(t_r)\, dt_r = \int_{-\infty}^{+\infty} H(t_r)\, t_r\, d \ln t_r \qquad (10.18)$$

Interpretarea fizică a ec. (10.18) constă în faptul că viscozitatea la gradient de forfecare zero η_0 se poate determina din reprezentarea grafică a funcției $H(t_r) \cdot t_r$ în funcție de $(\ln t_r)$, spectrul de relaxare $H(t_r)$ fiind fie măsurat experimental, fie determinat din datele experimentale ale altor proprietăți reologice. Pe de altă parte, cunoscîndu-se viscozitatea la forfecare zero η_0, spectrul de relaxare $H(t_r)$ se poate calcula din:

$$H(t_r) = \eta_0 \delta(t_r) \qquad (10.19)$$

unde δ este funcția delta a lui Dirac.

Există metode matematice prin care funcția de distribuție a timpilor de relaxare sau spectrul de relaxare ale sistemelor polimere se pot obține din dependența de frecvență a componentelor G' și G'' ale modulului de elasticitate. Determinarea spectrului de relaxare face posibilă caracterizarea modificărilor cauzate în polimeri de diferitele influențe, în particular, de deformație [15].

În figura 10.18 s-au reprezentat schematic spectrul de relaxare al sistemelor polimere (*a*) și modulului de înmagazinare (*b*). Linia continuă în figura 10.18, *a* reprezintă spectrul de relaxare inițial corespunză-

Scanned with OKEN Scanner

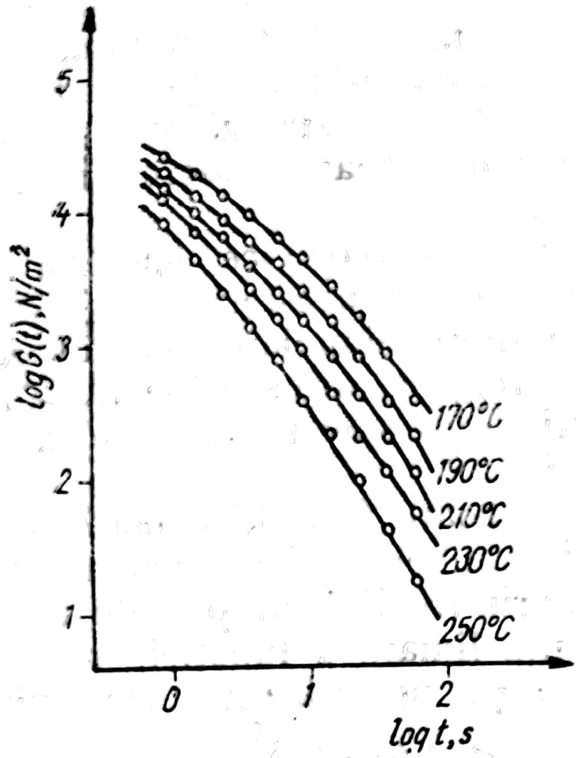


Fig. 10.17. Influența temperaturii asupra variației modulului de relaxare cu timpul, pentru topitura de polipropilenă [10].

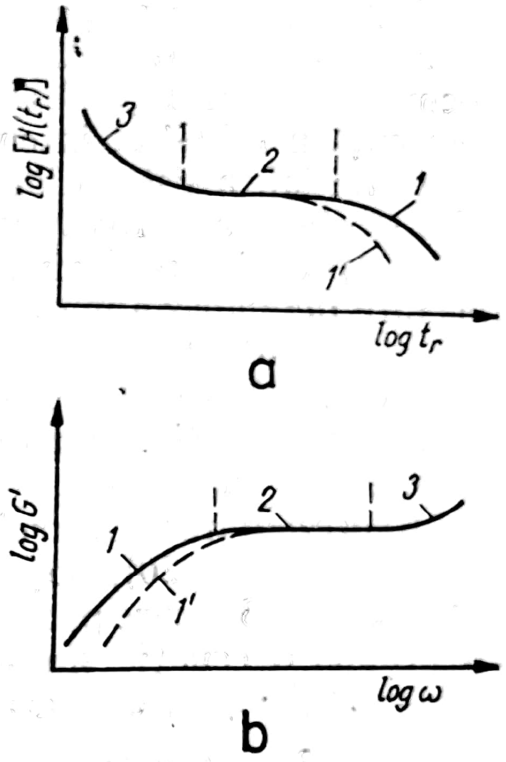


Fig. 10.18. Spectrul de relaxare (*a*) și variația modulului de înmagazinare (*b*) cu frecvența pentru sistemele polimere.

tor unui sistem polimer a cărui structură nu s-a schimbat prin deformare. Se disting trei regimuri: *1* și *2* sînt domeniile de fluiditate dominantă și de înaltă elasticitate, iar *3* este domeniul de tranziție în stare sticloasă. Regiunea stării fluide corespunde unor timpi de relaxare mari, deoarece apare o mișcare simultană a unui număr considerabil de segmente, schimbînd centrele de greutate ale macromoleculelor, ceea ce reprezintă un proces de durată.

La eforturi și gradienți de forfecare mari, trecerea din repaus la curgerea staționară este însoțită de distrucția elementelor structurale puternice, caracterizată prin frecvențe joase de distrucție și formare, adică prin timpi de relaxare mari. În regim de curgere staționară, structura lichidului este formată prin relaxare mai rapidă și prin apariție mai rapidă a legăturilor între elementele structurale. Astfel, datorită deformației intense din timpul curgerii nenewtoniene, un anumit număr de elemente structurale puternice, cu relaxare lentă, sînt distruse. Spectrul inițial reprezentat prin linia *1 2 3*, se transformă astfel în spectrul efectiv reprezentat prin linia *1' 2 3*.

Modificările în structura sistemului polimer, corespunzătoare trecerii de la spectrul inițial *123* la spectrul efectiv *1'23* afectează întregul set de proprietăți reologice. De exemplu, în domeniul frecvențelor joase ale deformației ciclice, modulul de înmagazinare și modulul pierderilor

Scanned with OKEN Scanner

scad. Acest lucru se poate observa în figura 10.18, *b*, pentru modulul de înmagazinare G'. Porțiunile curbelor din fig. 10.18, *b* corespund întocmai celor din fig. 10.18, *a*. Linia continuă reprezintă dependența de frecvență a lui G' la intensități ale deformației corespunzătoare viscozității inițiale a sistemului polimer. Cea mai accentuată scădere a modulului se observă la frecvențe joase.

Ca proprietate derivînd din alte proprietăți reologice, spectrul de relaxare depinde de masa molară și de distribuția acesteia.

Figura 10.19 ilustrează schematic efectul masei molare asupra spectrului de relaxare, la viteze mici de forfecare, din care se observă că la valori mari ale timpilor de relaxare, extinderea spectrului de relaxare crește odată cu mărirea masei molare [13].

Reprezentarea spectrului de relaxare se poate face și în coordonate reduse (figura 10.20), obținîndu-se o curbă universală independentă de temperatură [31] care poate fi aproximată prin trei linii drepte; de aceea s-a propus o ecuație simplă de dependență liniară a funcției, reduse $N_{red} = H(t_r) \cdot t_r/\eta_0$ cu parametrul $\omega_{red} = \omega\eta_0$, pe cele trei domenii:

$$N_{red} = \begin{cases} 2{,}24 \cdot 10^{-3}\omega_{red}^{0{,}04} & \text{pentru} \quad 0 < \omega_r \leqslant 4{,}68 \cdot 10^4 \\ 0{,}166 & \text{pentru} \quad 4{,}68 \cdot 10^4 < \omega_r < 3{,}80 \cdot 10^5 \\ 7{,}1 \cdot 10^2\omega_{red}^{-0{,}65} & \text{pentru} \quad 4{,}80 \cdot 10^5 \leqslant \omega_r < \infty \end{cases} \qquad (10.20)$$

Valorile coeficienților din ec. (10.20) s-au ales astfel încît să satisfacă condiția:

$$\int_0^\infty \frac{N_{red}\,(\omega_{red})}{\omega_{red}}\,\mathrm{d}\omega_{red} = 1$$

echivalentă cu relația cunoscută din teoria vîscoelasticității liniare [ec. (10.18)].

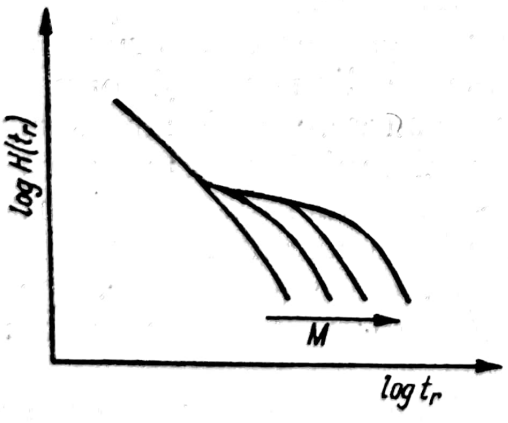


Fig. 10.19. Efectul masei molare asupra spectrului de relaxare [13].

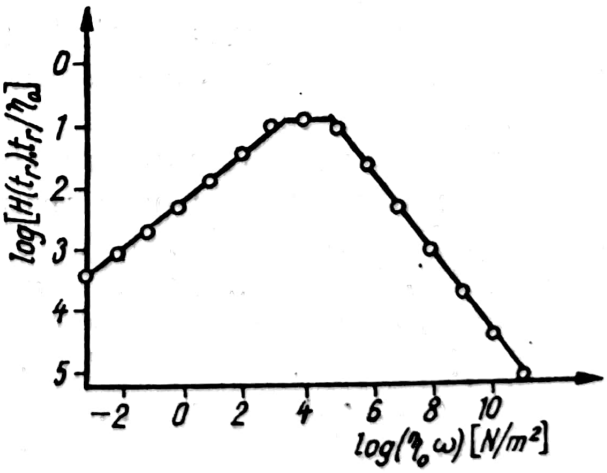


Fig. 10.20. Spectrul de relaxare în coordonate reduse, pentru topiturile de polimeri [31].

Scanned with OKEN Scanner

10.3.3. CORELAȚIA ÎNTRE PROPRIETĂȚILE DINAMICE ȘI DE CURGERE STAȚIONARĂ A TOPITURILOR DE POLIMERI

Studiul proprietăților reologice ale sisemelor polimere în curgere a condus la unele observații experimentale privind corespondența formelor funcțiilor care caracterizează proprietățile de curgere în regim stabilizat (dependența tensiunii de forfecare τ și a primei diferențe a tensiunilor normale σ de gradientul de forfecare $\dot{\gamma}$) și ale funcțiilor care descriu proprietățile dinamice ale sistemului (dependența componentelor G' și G'' ale modulului de elasticitate complex de frecvența ω a deformației). În mod analog, se pot utiliza coeficienții $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ și $\zeta = \sigma/2\dot{\gamma}^2$, corespunzător cu viscozitatea dinamică $\eta' = G''(\omega)/\omega$ și respectiv raportul $A_G = G'/\omega^2$.

În compararea proprietăților dinamice cu cele staționare, trebuie să se țină seama de faptul că $\tau(\dot{\gamma})$ și $G''(\omega)$ caracterizează intensitatea disipării lucrului mecanic al forțelor interne, iar $\sigma(\dot{\gamma})$ și $G'(\omega)$ caracterizează elasticitatea sistemului, deci capacitatea de înmagazinare a energiei forțelor interne [32].

Stabilirea unor corelații analitice între aceste funcții constituie o metodă comodă de trecere de la unele caracteristici ale sistemului la altele și pe baza acestora se pot elabora teorii și modele reologice sau ecuații de stare.

Teoria liniară a vîscoelasticității evidențiază existența unor dependențe neliniare ale lui G' și G'' de frecvență, a căror formă se determină pe baza caracteristicilor spectrului de relaxare al sistemului considerat. Tensiunea tangențială depinde liniar de gradientul de forfecare. De aceea ne putem aștepta ca, în acest caz, să nu existe nici o corelație între $\eta'(\omega)$ și $\eta(\dot{\gamma})$, decît în punctul limită: $\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \eta'$.

Extinderea teoriei liniare a vîscoelasticității la cazul deformațiilor mari permite rezolvarea problemei existenței corespondenței între caracteristicile staționare și dinamice ale sistemelor polimere. În funcție de forma operatorului diferențial utilizat, se pot obține diferite relații de dependență pentru $\tau(\dot{\gamma})$ și $\sigma(\dot{\gamma})$. În aceste condiții, însă, funcțiile $G'(\omega)$ și $G''(\omega)$ s-au dovedit invariante în raport cu metoda de descriere a efectelor neliniare în curgerea staționară. Deci, utilizarea unor anumiți operatori diferențiali modifică presupunerile teoretice privind caracteristicile staționare $\tau(\dot{\gamma})$ și $\sigma(\dot{\gamma})$, dar nu influențează asupra formei funcțiilor $G'(\omega)$ și $G''(\omega)$, care se determină numai prin alegerea valorilor constantelor modelului reologic utilizat.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 10.3 sînt prezentate cîteva forme ale corelației între caracteristicile staționare și dinamice ale mediilor vîscoelastice, obținute

Tabelul 10.3

Corelații între proprietățile de curgere staționară și proprietățile dinamice ale lichidelor vîscoelastice [32]

Nr. crt.	Modelul utilizat	Corelația între eforturi și componentele modulului dinamic	Corelația pentru $\eta - \eta'$ și $\xi - G'$	Condițiile de comparare
1.	Oldroyd liniar	$\tau(\dot\gamma) = G''(\omega)$ $\sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega)$	$\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)$ $\zeta(\dot\gamma) = G'(\omega)/\omega^2$	$\dot\gamma = \omega$
2.	Oldroyd neliniar	$\tau(\dot\gamma) = \sqrt{3/2}\,G''(\omega)$ $\sigma(\dot\gamma) = 3G'(\omega)$	$\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)$ $\zeta(\dot\gamma) = G'(\omega)/\omega^2$	$\dot\gamma = \sqrt{3/2}\omega$
3.	Pao	$\tau(\dot\gamma) = G''(\omega)/\sin^2\delta(\omega)$ $\sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega)/\sin^2\delta(\omega)$	$\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)/\sin^2\varphi(\omega)$ $\zeta(\dot\gamma) = G'(\omega)/\omega^2\sin^2\delta(\omega)$	$\dot\gamma = \omega$
4.	Spriggs	$\tau(\dot\gamma) = C^{-1}G''(\omega)$ $\sigma(\dot\gamma) = 2C^{-2}G'(\omega)$	$\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)$ $\zeta(\dot\gamma) = G'(\omega)/\omega^2$	$\dot\gamma = C^{-1}\omega$
5.	Cox-Merz	$\tau(\dot\gamma) = G''(\omega)/\sin\delta(\omega)$ $\sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega)/\sin\delta(\omega)$	$\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)/\sin\delta(\omega)$ $\zeta(\dot\gamma) = G'(\omega)/\omega^2\sin\delta(\omega)$	$\dot\gamma = \omega$

pe baza utilizării diferiților operatori, în diferite condiții de comparare. Mărimea $\delta(\omega)$ reprezintă unghiul pierderilor mecanice, definit prin relația $\operatorname{tg}\delta = 2\tau/\sigma$, sau, în funcție de componentele modulului complex: $\sin^2\delta = (G'^2 + G''^2)/G''^2$. Coeficientul C din ecuațiile (5) reprezintă o constantă ale cărei valori sînt cuprinse între 1 și 5,3.

Existența corelației între componentele modulului dinamic și componentele tensorului tensiunilor reprezintă un efect specific pentru sistemele polimere în curgere și care manifestă proprietăți vîscoelastice. Acest efect nu se observă la alte sisteme nenewtoniene cum sînt sistemele plastice disperse pe bază de compuși micromoleculei cu particule solide.

Punerea în evidență, pe cale experimentală, a analogiei între proprietățile staționare și cele dinamice s-a realizat prin reprezentarea pe același grafic a mărimilor discutate [v. fig. 10.13 și 10.14] și observînd alura asemănătoare a curbelor obținute.

Ilustrarea rezultatelor comparației între viscozitatea dinamică și aparentă apare și în figura 10.21 din care se observă că în domeniul valorilor mici ale lui ω și $\dot\gamma$, cînd $\sin\delta \approx 1$, curbele reprezentînd variația

Scanned with OKEN Scanner

viscozității aparente $\eta(\dot{\gamma})$ și a viscozității dinamice $\eta'(\omega)$ coincid. Punctele reprezintă valorile absolute ale viscozității complexe $|\eta^*| = \eta'/\sin\delta$, care se suprapun perfect pe curba viscozității aparente.

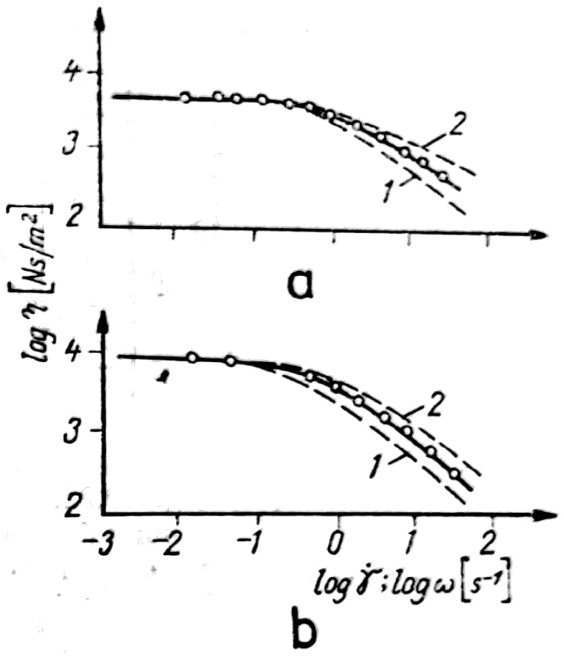


Fig. 10.21. Comparația între dependența $\eta(\dot{\gamma})$ (linia continuă) și dependența de frecvență a lui η' (curbele *1*) și a lui $\eta''/\sin^2\delta$ (curbele *2*) pentru polimetilmetacrilat (*a*) și polivinilacetat (*b*) [32].

10.3.4. EFORTURI NORMALE ÎN TOPITURILE DE POLIMERI. CORELAȚIA ÎNTRE EFORTURILE NORMALE ȘI CELE TANGENȚIALE

Ca și în cazul soluțiilor de polimeri, problema stabilirii legăturii între parametrii curgerii vîscoase și mărimile ce caracterizează proprietățile elastice ale sistemului polimer, cum sînt eforturile normale a preocupat pe cercetători și în ceea ce privește topiturile de polimeri.

Relația propusă de Weissenberg, de proporționalitate directă între eforturile normale σ și tangențiale τ, în cazul forfecării simple:

$$\sigma = K_w\tau \tag{10.21}$$

în care K_w este un coeficient adimensional, a fost verificată experimental pentru diferite medii vîscoelastice și pentru o gamă de tensiuni de forfecare [1, 11, 16, 25]. Unele din aceste rezultate s-au reprezentat în figura 10.22, care demonstrează liniaritatea dependenței $\tau = f(\sigma)$.

Observînd că, pentru unele lichide vîscoelastice, extrapolarea la $\sigma = 0$ conduce la o tensiune tangențială $\tau_2 \neq 0$, Popov [27] a propus modificarea relației (10.21) sub forma:

$$\tau - \tau_2 = K_w^{-1}\sigma \tag{10.22}$$

În unele cazuri, relația liniară între tensiunea tangențială și prima diferență a eforturilor normale nu mai este îndeplinită, decît pe un domeniu limitat de tensiuni de forfecare (figura 10.23), ceea ce a condus la elaborarea [27] unei relații exponențiale generalizate:

$$\tau^* = \exp(-\sigma^* K_w^{-1}) \tag{10.23}$$

unde $\tau^* = \dfrac{\tau_3 - \tau}{\tau_3 - \tau_2}$ și $\sigma^* = \dfrac{\sigma}{\tau_3 - \tau_2}$, astfel încît relația (10.22) reprezintă un caz particular al acesteia.

Scanned with OKEN Scanner

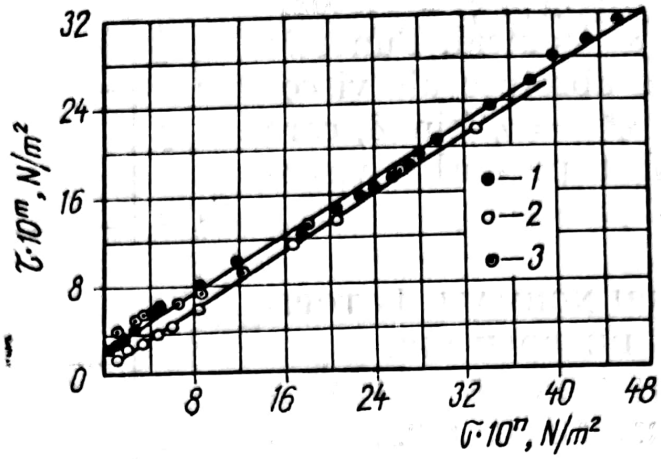


Fig. 10.22. Dependența între eforturile normale și cele tangențiale pentru:
1 — topitură de polietilenă „C", t — 190°C ($m = 0$; $n = 0$); *2* — topitură de polietilenă „*A*", t = 190°C ($m = -2$; $n = -3$); *3* — topitură de polietilenă „B", t = 190°C ($m = -3$; $n = -3$) [17].

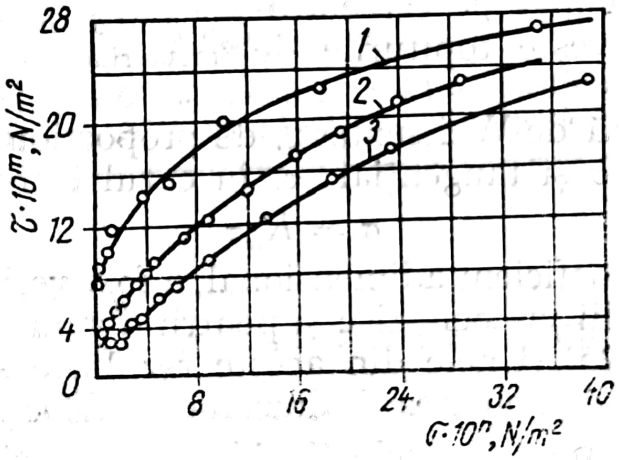


Fig. 10.23. Dependența între eforturile normale și tangențiale pentru:
1 — lichid Knee Joint ($m = 0$; $n = -2$) [17]; *2* — toputură de polietilenă liniară la 190°C; ($m = -4$; $n = -5$) [1] și *3* — topitură de polietilenă „C" la 190° C ($m = -3$; $n = -3$) [17].

Reprezentarea schematică a caracterului dependenței $\tau - \sigma$ din figura 10.24 redă forma completă a curbei, deși, în domeniul tensiunilor tangențiale mici, din cauza inexactității aparatelor, nu se pot determina tensiunile normale.

Din figura 10.24 rezultă că pentru lichidele vîscoelastice în care $\tau_2 \neq 0$, în domeniul $0 < \tau < \tau_2$, prima diferență a eforturilor normale este negativă, iar în domeniul $\tau_2 < \tau < \tau_3$, aceasta are valori pozitive.

Scanned with OKEN Scanner

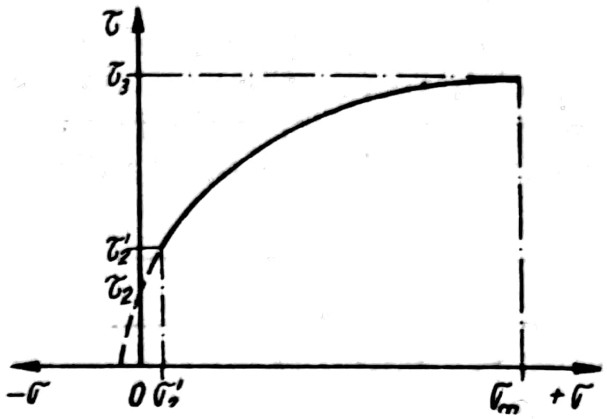


Fig. 10.24. Dependența τ—σ generalizată.

Concluzia existenței unei valori τ_2, pentru care $\sigma < 0$, confirmă ideea anterioară, potrivit căreia, în domeniul deformațiilor mici, prima diferență a eforturilor normale este negativă. Efectul inversiunii semnului fiind însă neînsemnat, este neglijat de mulți autori.

S-a încercat corelarea prezenței mărimilor τ_2 și τ_3 cu structura mediilor vîscoelastice studiate, presupunîndu-se că ele se datoresc existenței unei structuri elastice determinată de legăturile alungite periodic ale lanțurilor polimere. Observația $\tau \to \tau_3$ pentru $\sigma \to \infty$ ar corespunde mișcării mediului vîscoelastic caracterizează prin instabilitate, stare ce apare, de exemplu, la curgerea polimerilor la ieșirea din ajutaje, cînd apar așa-numitele „fracturi".

Determinarea proprietăților reologice ale fluidelor vîscoelastice ridică probleme legate de tipul de aparat ce trebuie utilizat în acest scop: reometru de tipul con-placă (reogoniometrul Weissenberg), reometru cu doi cilindri concentrici, cu plăci paralele, aparat cu capilară etc. Primele trei tipuri de aparate sînt recomandate pentru măsurători reologice aplicate soluțiilor, dar adesea ele sînt utilizate și pentru topiturile de polimeri. În acest caz, însă, apare inconvenientul că utilizarea lor este limitată la gradienți de forfecare mici. De exemplu, reogoniometrul Weissenberg se poate folosi numai pînă la 10 s^{-1}. Pentru domeniul gradienților de forfecare mai mari sînt recomandate reometrele cu fantă și reometrele capilare. S-au putut obține astfel curbe complete de comportare ale topiturilor de polimeri, pentru game largi de gradienți de forfecare. În figura 10.25 s-au reprezentat curbele de variație a vîscozității (*a*) și a eforturilor normale (*b*) cu gradientul de forfecare, obținute cu aparate diferite pentru fiecare domeniu de gradienți: pe domeniul *I* — cu reogoniometrul Weissenberg, pentru domeniul gradienților mai mari (*II*) — reometrul cu fantă, iar pe domeniul *III* — cu reometrul

Scanned with OKEN Scanner

capilar. După cum se observă, rezultatele obținute pe cele trei aparate diferite sînt într-o bună concordanță, curbele construite fiind continui.

Literatura de specialitae menționează de asemenea încercări de determinare a diferenței între eforturile normale pe baza măsurării umflării jetului de topitură la ieșirea din capilare [2, 12, 28].

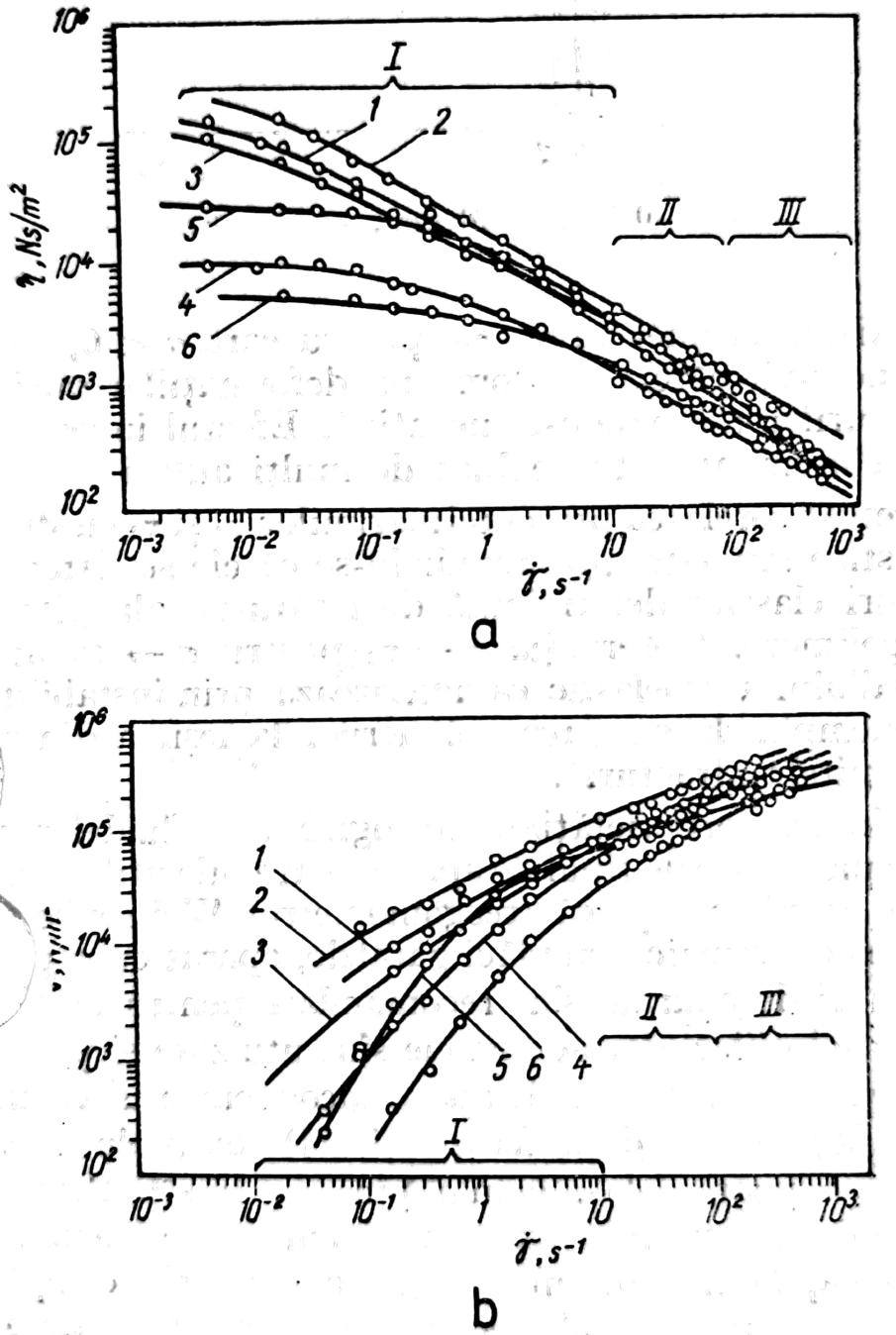


Fig. 10.25. Variația viscozității (*a*) și a diferenței eforturilor normale (*b*) cu gradientul de forfecare, la 200°C, eforturi pentru topituri de:

1 — polietilenă de densitate mare cu $\overline{M}_n/\overline{M}_g = 84$; *2* — polietilenă de densitate mare cu $\overline{M}_n/\overline{M}_g = 16$; *3* — polietilenă de densitate mare cu $\overline{M}_n/\overline{M}_g = 8$; *4* — polietilenă de densitate joasă $\overline{M}_n/\overline{M}_g = 20$; *5* — polistirencu $\overline{M}_n/\overline{M}_g = 2{,}83$; *6* — polipropilenă cu $\overline{M}_n/\overline{M}_g = 10{,}38$ [14].

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. BAGLEY, E.B. In: Trans. Soc. Rheol., 1961, p. 355.
2. BAGLEY, E.B. și DUFFEY, H.J. In. Trans. Soc. Rheol., *14*, 1970, p. 545
3. BELKIN, I.M., VINOGRADOV, G.V. și LEONOV, A.I. *Rotaționnîe priborî*, Mașinostroenie, 1967.
4. BERNHARDT, E.C. *Pererabotka termoplasticinîh materialov*. Izd. Himiia, Moskva, 1965.
5. BONTINCK, W.J. In: Theol. Acta, *8*, 1969, p. 328.
6. BRAUER, E., BRIEDIS, I.P., BUGHALTER, V.I., SULJENKO, L.L., FAITELSON, L.A. și FIDLER, P. In: Meh. Polim., 2, 1977, p. 283.
7. BUECHE, F. In: Chem. Phys., *40*, 1964, p. 484.
8. DUNLOP, A.N. și WILLIAMS, H.L. In: Appl. Polym. Sci., *17*, 1973, p. 2945.
9. FAITELSON, L.A. și ALEXEENKO, A.I. In: Meh. Polim., *1*, 1977, p. 1122.
10. FUJIYAMA, M. și AWAYA, H. In. J. Appl. Polym. Sci., *16*, 1972, p. 275.
11. GASKINS, F.H. și PHILIPPOFF, W. In: Trans. Soc. Rheol., *3*, 1959, p. 181.
12. GRAESSLEY, W.W., GLASSCOCK, S.D. și CRAWLEY, R.L. In: Trans. Soc. Rheol., *14*, 1970, p. 519.
13. HAN, C.D. *Rheology in Polymer Processing* Ac. Press, New York—San Francisco-London, 1976.
14. HAN, C.D. și KIM, K.U. In: J. Appl. Polym. Sci., *17*, 1973, p. 95.
15. JINESCU, V.V. *Proprietățile fizice și termomecanica materialelor plastice*. Vol. II, Ed. tehnică, București, 1979.
16. KATAOKA, T. și UEDA, S. In: J. Polym. Sci., *4*, 1966, p. 317.
17. KING, R.G. In: Rheol. Acta, *5*, 1966, p. 1966.
18. KISELEV, A.P., TVETKOV, V.N., FLOROVA, L.D., BOIARSKII, IU. și ANDREEVA, I.N. In: Plasticeskie Massî, 10, 1971, p. 17.
19. LIPATOV, IU.S. *Teplofiziceskie i reologhiceskie harakteristiki polimerov*. Sprvcianiko Izd. NaukovaDumka, Kiev, 1977.
20. MALKIN, A.Ia. și DREVAL, V.E. In: Visokomol. Soed., *10*, 1968, p. 1907.
21. MALKIN, A.Ia., SABSAI, O.Iu., JANGHEREEVA, G.J., ZABUGHINA, M.P. și VINOGRADOV, G.V. In: Meh. Polimerov, 3, 1977, p. 519.
22. MARIN, G., LABAIG, J.J. și MONGE, Ph. In: Polymer, *16*, 1975, p. 223.
23. McKELVEY, J.M. *Polymer Processing*. John Wiley and Sons, New York, 1962.
24. MIDDLEMANN, S. *The Flow of High Polymers*, Intersci, New York, 1968.
25. NINOMIYA, K. și FERRY, J.D. In: J. Colloid. Sci., *18*, 1963, p. 421.
26. PHILIPPOFF, W. și GASKINS, F.H. In: Trans. Soc. Rheol., *2*, 1958, p. 285.
27. POPOV, V.I. In: Meh. Polim., *1*, 1970, p. 126.
28. TANNER, R.I. In: J. Polym. Sci., *A2*, 1970, p. 2067.
29. TORNER, R.V. *Osnovnîe protessî pererabotki polimerov*. Izd. Himiia, Moskva, 1972.
30. TUDOSE, R.Z. *Procese și utilaje în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari*, București, Editura tehnică, 1976.

Scanned with OKEN Scanner

11

REOLOGIA EMULSIILOR

Interesul științific acordat emulsiilor, în special în ultimii ani, este pe deplin justificat de varietatea mare de domenii în care sînt întîlnite emulsiile și de multiplele lor aplicații.

În chimia biologică studiul emulsiilor este important pentru informațiile pe care le poate aduce asupra proceselor biologice de transport și resorbția grăsimilor. În farmacie și cosmetică, emulsiile constituie preparate de tradiție, a căror gamă este în continuă diversificare.

Industria alimentară oferă, de asemenea, exemple de utilizare a emulsiilor: laptele, smîntîna, untul, margarina, maioneza constituie emulsii de diferite compoziții.

În industria chimică, procedeul de polimerizare în emulsie este un procedeu consacrat, care oferă o serie de avantaje: viteză de reacție mai mare, randament mai ridicat, temperatură ceva mai scăzută [1, 2].

Reacțiile chimice în emulsie prezintă importanță atît din punct de vedere pur științific cît și aplicativ. Se citează studii de oxidarea, [3], saponificarea uleiurilor [4, 5], hidroliza alcalină a esterilor [6, 7] bromurarea hidrocarburilor [8].

În industria petrolieră, emulsiile apar în multe stadii ale procesului de extracție și prelucrare a hidrocarburilor [9, 10].

Dintre numeroasele aplicații ale emulsiilor se mai pot cita emulsii de lacuri și vopsele, emulsii fotografice, emulsii de hidrofugare, de lubrifiere etc.

11.1. DEFINIREA EMULSIILOR. PROPRIETĂȚI

Emulsiile reprezintă sisteme eterogene formate din două faze practic nemisicibile, una din faze fiind dispersată sub formă de bule

Scanned with OKEN Scanner

în cealaltă. Fluidul dispersat este numit fază dispersă sau fază internă, fluidul de dispersie este faza continuă sau faza externă. Dimensiunea picăturilor fluidului dispersat este cuprinsă, în general, între 0—50 μ.

În majoritatea emulsiilor una din faze este apa, iar cealaltă fază este alcătuită dintr-o fază denumită convențional „ulei", indiferent de constituția sa chimică. În funcție de natura fazei dispersate emulsiile sînt simbolizate prin formulele U/A (ulei dispersat în apă) și A/U (apă dispersată în faza uleioasă) (în literatura străină engleză, de exemplu, simbolurile sînt $0/W$ respectiv $W/0$).

Pentru ca sistemul dispers lichid-lichid să constituie o emulsie în sensul definiției acesteia, este necesară existența unui anumit grad de stabilitate, asigurat prin satisfacerea unor condiții termodinamice. Prin dispersare suprafața interfacială crește, iar sistemul are un surplus de energie liberă, devenind termodinamic instabil. Prin urmare, sistemul va avea tendința de a trece în forma stabilă, fie prin micșorarea suprafeței interfaciale, fie prin reducerea tensiunii interfaciale. În sistemele în care tensiunea interfacială este nulă se formează așa-numitele „microemulsii", care nu pot fi considerate ca emulsii „adevărate", stabile din punct de vedere termodinamic. Microemulsiile se mai numesc soluții micelare și sînt formate din particule extrem de mici ($d = 8$—80 nm); din punct de vedere al aspectului par soluții transparente și monofazice [11—14].

Din punct de vedere practic, noțiunea de stabilitate implică menținerea proprietăților emulsiei o anumită perioadă. Cu toate acestea, deși din punct de vedere termodinamic nu au atins starea de energie minimă posibilă, emulsiile de o anumită compoziție pot fi depozitate perioade mai îndelungate fără modificări măsurabile. O astfel de comportare implică prezența cîtorva minime de energie în sistem și își are sursa, în variațiile de energie care apar cînd picăturile dispersate se apropie, floculează sau se unesc. Forțele repulsive cu rază mare de acțiune se datoresc gradienților de potențial electric în jurul picăturilor, în timp ce forțele cu rază mică de acțiune apar din modificările gradientului de concentrație în vecinătatea interfeței și din modificările structurale ale stratului interfacial în ultimele trepte ale procesului de dezemulsionare.

Gradul de stabilitate al unei emulsii reprezintă una dintre cele mai importante proprietăți ale emulsiilor. Prin lăsarea în repaos a unei emulsii, suprafața de separație începe să se micșoreze prin contopirea particulelor (fenomenul de coalescență) care duce în final la apariția unei stratificări. Pentru realizarea emulsionării este necesară micșorarea tensiunii interfaciale. Aceasta se realizează prin introducerea unui agent tensioactiv, care se numește emulgator. Adăugarea emulgatorului are ca efect modificarea condițiilor existente la interfața fluid-fluid

Scanned with OKEN Scanner

cu reducerea corespunzătoare a tensiunii superficiale. Mărimea acestui efect depinde de natura și concentrația agentului tensioactiv.

Acțiunea emulgatorului se bazează pe particularitățile sale structurale și în special pe echilibrul între grupele hidrofile și hidrofobe pe care acesta le conține. În structura agentului tensioactiv coexistă o parte cu caracteristici polare, care conferă compusului solubilitate în apă și o parte cu caracteristici nepolare, hidrofobă, care conferă solubilitare în uleiuri.

Eficacitatea egentului tensioactiv depinde de natura și proprietățile sale fizice. Pentru caracterizarea agenților tensioactivi a fost introdus un criteriu de comparație denumit balanța hihrofil-lipofilă — HLB (Hydrophile-lipophile balance) sau scara HLB care este cuprinsă între 1 și 50 [15].

Balanța hidrofil-lipofilă (denumită și sacră HLB) a unei molecule determină tipul de activitate pe care agentul trebuie să-l manifeste. Dacă un agent activ de suprafață este dispersat într-un amestec U/A, acesta va fi adsorbit în cea mai mare parte la interfață. Fiecare agent tensioactiv (agent activ de suprafață) posedă o parte hidrofilă cu afinități pentru apă și o parte lipofilă, cu afinități pentru ulei. Dacă agentul este prea hidrofilic va fi resorbit complet în faza apoasă și nu va exercita nici un efect la interfață. Dacă este prea lipofilic va fi resorbit complet în faza uleioasă și nu se va concentra la interfață. Molecula unui agent emulsionat bine echilibrat este astfel constituită încît prin dispersare la început se va concentra la interfață, orientarea grupei hidrofile fiind spre faza apoasă iar a celei lipofile spre faza uleioasă. Un astfel de agent poate funcționa ca emulgator. Dacă predomină gruparea (sau grupările) hidrofile va tinde să formeze o emulsie U/A, iar dacă predomină gruparea lipofilă (grupările lipofile) va favoriza formarea unei emulsii A/U. Informații mai detaliate asupra acestei caracteristici a agenților tensioactivi pot fi găsite în [2].

Valoarea acestui criteriu dă indicații asupra acțiunii de emulsionare a agentului tensioactiv. Astfel, agenții tensioactivi cu $HLB = 4—6$ sînt potriviți ca emulgatori pentru emulsii A/U în timp ce valori HLB de 8—18 indică emulgatorii pentru emulsii U/A. O valoare HLB mică (1—10) indică un agent lipofil, o valoare HLB mare indică un agent hidrofil. Valoarea HLB este mai ridicată cînd predomină în moleculă fracțiunea hidrofilă.

Valorile HLB optime pentru formarea unei emulsii stabile depind și de natura uleiului sau amestecului de uleiuri folosit. Amănunte asupra acestui criteriu cît și asupra formării emulsiilor pot fi găsite în lucrările [1, 2].

Dacă prepararea emulsiei nu pune probleme prea dificile, menținerea emulsiei stabile este dificilă. Destabilizarea emulsiilor poate avea

Scanned with OKEN Scanner

loc în trei moduri și anume: prin ecremare, inversarea fazelor și dezemulsionare (rupere).

Ecremarea constă în separarea emulsiei în două faze, dintre care una este mai bogată decît cealaltă în particule dispersate. *Inversarea* fazelor constă în modificarea tipului de emulsie din tipul *A/U* în *U/A* sau invers, adică faza care a fost continuă devine dispersă, iar cea dispersă devine continuă. *Dezemulsionarea* sau ruperea emulsiei constă în separarea completă a emulsiei în cele două faze componente.

Stabilitatea emulsiilor depinde de mai mulți factori printre care un rol deosebit revine concentrației fazelor, temperaturii, prezenței electroliților și lungimii lanțului hidrofil al emulgatorului [16—22]. Temperatura la care are loc inversia fazelor este, de asemenea, o mărime specifică (în literatura de specialitate de limbă engleză apare sub prescurtarea *PIT*-phase inversion temperature).

11.2. VISCOZITATEA EMULSIEI, FACTORII CARE INFLUENȚEAZA VISCOZITATEA

Aplicațiile practice ale emulsiilor depind în mare măsură de proprietățile de curgere ale acestora. O problemă deosebit de importantă este aceea a realizării emulsiilor, a formulării loc corecte, astfel încît să se obțină viscozitatea dorită în condiții de lucru specificate.

Cunoașterea reologică a emulsiilor prezintă o serie de dificultăți care sînt legate de complexitatea mai mare a acestor sisteme. Astfel, o emulsie conține cel puțin trei componente, apa, uleiul și agentul tensioactiv. În plus, pentru stabilizarea emulsiilor se mai adaugă uneori și alți ingredienți, cum ar fi co-emulgatorii sau sărurile. Alte dificultăți sînt legate de structura deosbit de complexă a sistemului, de instabilitatea termodinamică. În analiza termodinamică a emulsiilor apar variabile specifice cum ar fi presiunea Laplace aplicată pe interfețe curbate, mărimea picăturii, suprafața interfacială.

O complicație suplimentară este adusă de posibilitatea deformării globulelor în timpul forfecării sau în cazul în care sînt prea apropiate unele de altele. În cazul apariției acestor deformații nu se mai pot aplica teoriile deduse pentru particule sferice, sau pentru oricare alt fel de particule de formă definită.

În reologia emulsiilor se poate face și o diferențiere între emulsiile propriu-zise, mai mult sau mai puțin stabile din punct de vedere termodinamic și „dispersiile" fluid-fluid, inerent instabile, a căror rupere se

Scanned with OKEN Scanner

produce într-un timp relativ mic. Aceste dispersii se realizează industrial între două faze complet (sau parțial) nemiscibile, prin agitare mecanică, cu scopul de a asigura transferul de masă și de căldură și sînt caracterizate prin dimensiuni relativ mari ale bulelor (în domeniul 50—600 μ). Viteza de coalescență în sistemele disperse lichid-lichid este ridicată, iar diametrul mediu al bulelor produse de amestecătorul mecanic este rezultatul unui echilibru dinamic între procesul de rupere a picăturii și cel de coalescență.

Evidențierea factorilor care influențează viscozitatea emulsiilor și cunoașterea modului de acțiune al acestora prezintă importanță pentru formularea emulsiilor. Pe de altă parte, însă, elaborarea unei ecuații care să lege toate variabilele conduce la relații complicate, a căror aplicare practică este puțin posibilă. Aceasta este explicația faptului că, în general, ecuațiile propuse pentru viscozitatea emulsiilor sînt valabile numai pe domeniul pentru care au fost deduse. Nu s-au stabilit încă ecuații general valabile, deși numărul de lucrări apărute este destul de mare și în continuă creștere.

În abordarea studiilor reologice ale emulsiilor s-au conturat în principal două tendințe și anume:

— considerarea picăturilor de fluid drept sfere rigide;
— considerarea picăturilor de fluid drept sfere deformabile.

Adepții primei tendințe pleacă de la observațiile lui Bond și Newton [23] care au arătat că picăturile de lichid cu rază mai mică decît o anumită valoare critică se comportă ca sfere rigide. Raza critică, r poate fi determinată cu relația:

$$r = \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho_1 - \rho)g}} \qquad (11.1)$$

în care σ este tensiunea interfacială, $\rho_1 - \rho$ diferența dintre densitățile celor două lichide, iar g accelerația gravitațională.

În acest caz, pentru calculul viscozității emulsiei se pot aplica relațiile stabilite pentru suspensii de particule sferice, iar viscozitatea fazei interne dispersate nu prezintă importanță.

În cazul contrar, atunci cînd emulsiile sînt privite ca dispersii de particule deformabile, este necesar să se ia în considerare atît viscozitatea fazei interne dispersate cît și natura și proprietățile fizice ale emulgatorului la interfață.

Emulgatorul constituie, de fapt, o a treia fază, sub forma unui strat adsorbit în jurul particulelor, care modifică forțele de coeziune dintre particule și cele dintre particule și faza continuă. Dacă în timpul

Scanned with OKEN Scanner

forfecării particulele unei emulsii sînt deformate numai în mică măsură, deformaţia poate fi calculată cu relaţia Taylor [24]:

$$\frac{L_A - B_A}{L_A + B_A} = \frac{\dot{\gamma} d_p \eta_0}{2\sigma_T} \left[\frac{(19/16)\,\eta_i + \eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right] \tag{11.2}$$

în care: L_A şi B_A sînt dimensiunile axei mari, respectiv axei mici a particulelor;
σ — tensiunea interfacială;
d_p — diametrul particulei;
$\dot{\gamma}$ — viteza de forfecare;
η_0, η_i — viscozitaea fazei continui (externe, respectiv a fazei dispersate).

În general, factorii care influenţează comportarea reologică a unei emulsii se datoresc:

— fazei disperse;
— fazei continui;
— emulgatorului;
— diferiţilor aditivi.

Faza dispersă influenţează viscozitatea emulsiei prin concentraţia sa volumică, viscozitate, mărimea, forma şi distribuţia particulelor şi constituţia chimică. Factorii corelaţi cu faza continuă sînt viscozitatea acesteia, constituţia chimică, polaritatea, pH-ul, concentraţia electrolitului. Agenţii tensioactivi influenţează viscozitatea emulsiei în mod diferenţiat, în funcţie de constituţia chimică, concentraţie, grosimea filmului adsorbit la interfaţă şi efectele electrovîscoase. Acţiunea aditivilor introduşi ca agenţi de stabilizare se manifestă prin modificarea energiei de interacţiune dintre particule datorită efectelor asupra suprafeţelor acestora şi prin modificarea interacţiunilor hidrodinamice.

11.2.1. INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI FAZEI DISPERSE

Concentraţia fazei disperse este un factor important deoarece influenţează în mare măsură interacţiunea dintre particule, iar la depăşirea unei anumite valori se poate obţine chiar inversarea fazelor. Ca şi în cazul suspensiilor, se poate vorbi de emulsii diluate şi concentrate.

În cazul emulsiilor diluate, ale căror particule dispersate pot fi aproximate ca mici sfere rigide, se poate aplica ecuaţia Einstein:

$$\eta = \eta_0(1 + a\varphi) \tag{11.3}$$

în care η este viscozitatea emulsiei, η_0 viscozitatea fazei continue, iar a o constantă egală cu 2,5.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația 11.3 se aplică numai sistemelor extrem de diluate, la care nu apare interacțiune între particule, iar distanța dintre particule este foarte mare comparativ cu diametrul lor.

Majoritatea emulsiilor întîlnite în practică au, însă, valori ale lui φ mai mari decît cele pentru care este valabilă ecuația 11.3. Pentru acestea s-au propus ecuații de forma unei serii de puteri:

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3) \qquad (11.4)$$

unde valoarea constantei a este, în general, mai mare de 2,5 . O serie de valori ale constantelor a, b, c găsite de diferiți cercetători sînt prezentate în tabelul 11.1.

Tabelul 11.1

Valorile constantelor a, b, c din ec. 11.4 pentru diferite emulsii

Emulsia	Diametrul particulei, μ	a	b	c	Bibliografie
Apă/ulei	1,0 — 3,0	2,3 — 2,8	0 — 9,7	—	24
Ulei/apă	2,5 — 4,5	1,5 — 2,3	1,6 — 8,5	—	25
Ulei/apă	0,0138 — 0,1025	2,6 — 5,0	—	—	26
Emulsie latex	0,0990 — 0,8710	2,5	6,29 — 7,64	26,9 — 36,3	27

Pentru calcularea viscozității emulsiilor mai concentrate au fost propuse o serie de ecuații, dintre care unele se bazează pe analogia cu suspensiile solid-fluid.

Caracteristicile de curgere ale emulsiilor concentrate, cu valori ale lui φ ce depășesc 50% diferă mult de cele ale emulsiilor diluate, care, în general, se comportă newtonian. Emulsiile concentrate prezintă o descreștere a viscozității cu viteza de forfecare; la viteze de forfecare ridicate viscozitatea atinge valori limită, staționare. Deseori, emulsiile concentrate prezintă un prag de tensiune, adică înainte de a începe curgerea este necesar un efort de forfecare de valoare finită.

Pentru emulsii concentrate ($\varphi > 50\%$), Hatschek [28] a propus o ecuație de forma:

$$\eta_r = \frac{1}{1 - \varphi^{1/3}} \qquad (11.5)$$

Ulterior, lucrînd cu emulsii *U/A* Sibree [29, 30] a obținut valori mai ridicate ale viscozității decît cele prezise de ecuația 11.5. Această discrepanță a fost atribuită unui strat hidratant de agent de emulsio-

nare în jurul picăturilor dispersate, care determină creşterea mărimii picăturilor. Sibree a considerat că această creştere determină mărirea concentraţiei volumice cu un factor h (numit factor de volum):

$$h = \frac{\varphi(\text{calculat})}{\varphi(\text{observat})} \tag{11.6}$$

valoarea φ calculat fiind estimată cu ecuaţia Hatschek. Pentru emulsiile utilizate de Sibree valoarea $h = 1, 3$, dar s-a admis posibilitatea ca această valoare să depindă de natura fazei continui, de emulgator şi de alţi factori. Ecuaţia propusă de Sibree are, însă, o aplicabilitate limitată.

Alte ecuaţii pentru viscozitatea emulsiilor sînt cele ale lui Mooney [31]:

$$\ln \eta_r = \frac{a\varphi}{1 - h_s\varphi} \tag{11.7}$$

în care $a = 2{,}5$ iar h_s este o constantă (factorul de aglomerare), şi ale lui Maron şi colaboratorii [32—34]:

$$\log \eta_r = \frac{xy\varphi}{1 - x\varphi} \tag{11.8}$$

x şi y fiind constante.

Ecuaţia 11.8 ia în considerare efectul de aglomerare al particulelor cu creşterea lui φ şi prezintă concordanţă bună cu datele experimentale pînă la concentraţii de 60%.

Ecuaţia propusă de Richardson [35] are o formă logaritmică, de tip Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 e^{A\varphi} \quad \text{sau} \quad \ln \eta_r = A\varphi \tag{11.9}$$

în care A este o constantă.

Ulterior, pentru emulsii U/A stabilizate cu oleat de sodiu, trietanolamină şi saponină, Broughton şi Squires [36] au utilizat o formă modificată a ecuaţiei Richardson:

$$\ln \eta_r = A\varphi + B \tag{11.10}$$

în care B este o constantă.

Nici una din ecuaţiile propuse nu au prezentat o concordanţă satisfăcătoare cu datele experimentale obţinute cu diferite emulsii. Astfel constantele introduse (A, B, h — în ecuaţia Sibree) s-au dovedit a fi funcţii atît de concentraţia volumică, cît şi de concentraţia amulgatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Comportarea emulsiilor concentrate a fost explicată de Goodeve [37] prin legăturile ce se formează între globulele fazei disperse. Atunci cînd aceste legături sînt tensionate sau rupte, are loc un transfer de moment de la un strat la altul. După Goodeve, la valori $\varphi < 40\%$ picăturile fazei dispersate nu pot aluneca unele peste altele fără a fi distorsionate.

Faptul că între viscozitatea emulsiilor și concentrația fazei disperse există o corelație strînsă este evidențiat de toți cercetătorii care s-au ocupat de aceste sisteme. Rezultatele obținute de Srivastava cu emulsii *U/A* stabilizate cu pudre solide sînt prezentate în figurile 11.1 și 11.2 [38].

După cum se vede în fig. 11.1 și 11.2 viscozitatea emulsiilor crește cu creșterea concentrației uleiului, deși nu în mod regulat. La emulsiile de ulei de măsline, pînă la o concentrație de 50% în volum, sistemul este de tip *U/A*, dar începînd de la concentrații de circa 55% are loc o scădere bruscă a viscozității datorită tendinței de inversie a fazelor. În această zonă emulsia este de fapt un amestec de cele două tipuri de emulsii.

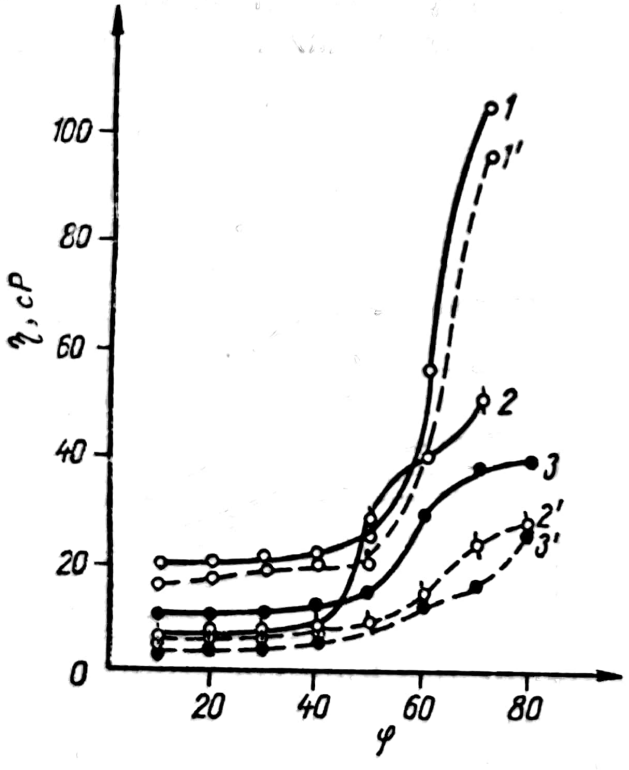


Fig. 11.1. Variația viscozității unei emulsii kerosen/apă, stabilizată cu pudre solide, în funcție de concentrația uleiului:

1 — emulsii stabilizate cu hidroxid de crom; *2* — emulsii stabilizate cu fosfat de nichel; *3* — emulsii stabilizate cu carbonat de magneziu. Liniile continui sînt pentru emulsii omogenizate, cele întrerupte pentru emulsii agitate manual.

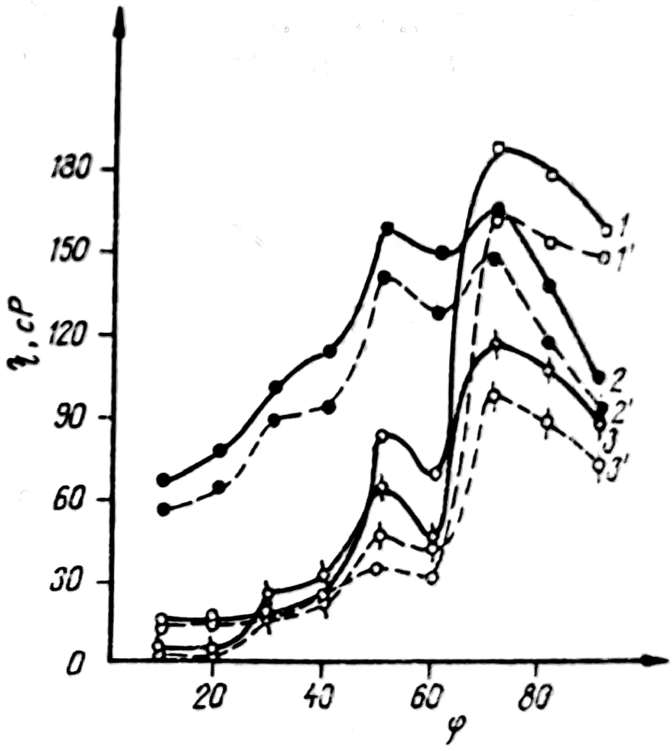


Fig. 11.2. Variația viscozității unei emulsii ulei de măsline/apă stabilizată cu pudre solide, în funcție de concentrația uleiului:

1 — emulsii stabilizate cu hidroxid de crom; *2* — emulsii stabilizate cu carbonat de magneziu; *3* — emulsii stabilizate cu fosfate de nichel. Liniile continui sînt pentru emulsiile omogenizate, cele întrerupte pentru emulsii agitate manual).

Scanned with OKEN Scanner

Emulsiile de concentrație 70% ulei prezintă cea mai mare viscozitate, după care are loc o nouă scădere în domeniul concentrațiilor foarte mari.

Cercetări recente asupra proprietăților vîscoelastice ale unei emulsii ulei/apă (ulei de parafină/apă) stabilizată cu laurat de potasiu au indicat faptul că viscozitatea și elasticitatea cresc exponențial cu fracția de volum a uleiului dispersat.

În fig. 11.3 este reprezentată variația componentelor vîscoasă și elastică ale viscozității, η_V și η_E la viteze de forfecare mici (valori limită), în funcție de concentrația de volum a fazei dispersate, iar în fig. 11.4 variația componentei vîscoase a emulsiei cu viteza de forfecare pentru diferite fracții volumice ale fazei disperse.

Rezultatele obținute printr-o metodă bazată pe curgerea oscilatorie în tuburi mici au indicat faptul că la aceste emulsii există o structură elastică care depinde de concentrația de volum a fazei disperse și care este degradabilă la anumite valori ale vitezei de forfecare. Structura elastică prezintă un maximum al raportului acumulare de energie elastică/disipare de energie vîscoasă (la viteze de forfecare mici) pentru $\varphi \approx 0{,}20$ (fig. 11.3) [39]. S-a găsit că între limitele $0{,}2 < \varphi < 0{,}5$, $\eta_{E,0}$ prezintă o dependență de puterea a treia a concentrației volumice. O relație similară între modulul de elasticitate și concentrația fazei disperse (bentonită) a fost comunicată și de van Olphen [40].

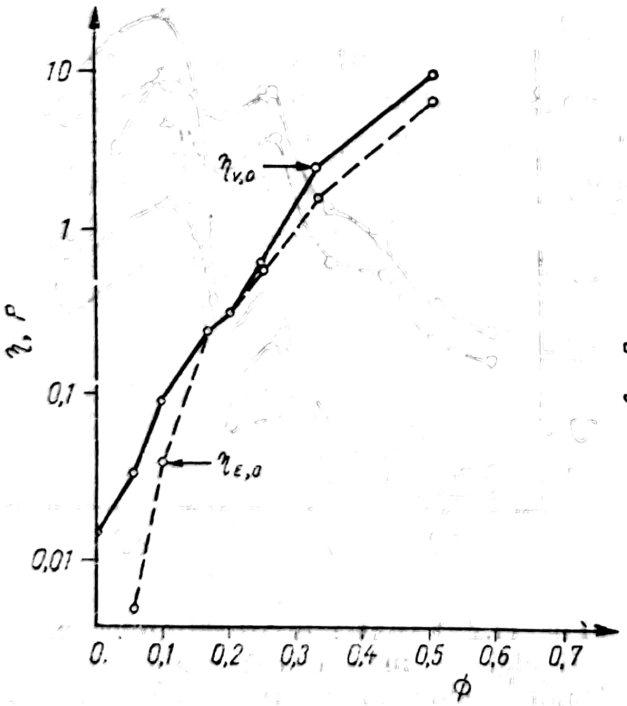


Fig. 11.3. Variația componentelor vîscoasă și elastică ale viscozității la viteze de forfecare foarte mici (valori limită, $\eta_{V,0}$ și $\eta_{E,0}$) în funcție de concentrația de volum, φ, a particulelor de ulei.

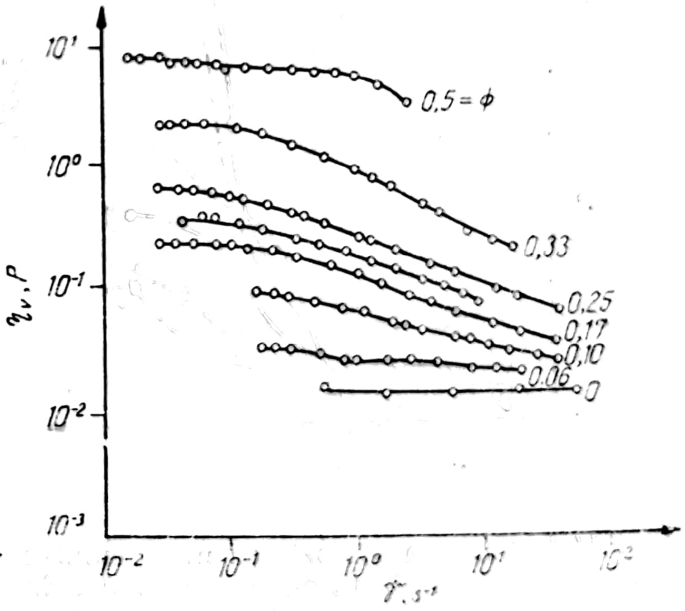


Fig. 11.4. Variația viscozității η_V cu viteza de forfecare γ pentru emulsii de diferite concentrații ale fazei ulei. Frecvența oscilațiilor 2 Hz.

Scanned with OKEN Scanner

Progresele înregistrate în domeniul tehnicii preparării emulsiilor au făcut posibilă producerea unor emulsii cu conținut extrem de mare de fază dispersată. Se citează, astfel, combustibili emulsionați avînd peste 98% hidrocarbură lichidă drept fază dispersată sau fază internă [41]. Datorită capacității de reducere a arderilor post impact emulsiile de combustibil de volatilitate redusă au fost luate în considerare ca posibili înlocuitori ai combustibililor fluizi convenționali folosiți în special la elicopterele militare.

Cu toate acestea, pe lîngă caracteristicile îmbunătățite de rezistență la incendii, aceste sisteme înalt disperse ridică problema serioase legate de aprecierea comportării lor în dispozitivele de combustie. Una din aceste anomalii constă în creșterea pragului de tensiune (efortului de curgere) în timpul forfecării. De asemenea, agitarea excesivă poate conduce la ruperea emulsiei.

Aspecte interesante ale proprietăților unor emulsii concentrate, cu raport mediu sau mare al fazei interne au fost evidențiate de Lissant [42—44]. Astfel, studiul unei serii de emulsii apă/polimer, cu raport mediu sau mare al fazei dispersate, prin micrografie electronică a indicat formarea unor particule poliedrice, la rapoarte ridicate ale fazei interne. Teoriile clasice ale emulsionării au stabilit că la un raport de împachetare sferică de peste 74% emulsiile au fie un grad înalt de polidispersitate, fie se inversează. După Lissant [43] particulele poliedrice monodisperse necesită o energie totală mai mică decît configurațiile sferice polidisperse. Analiza matematică a sistemelor poliedrice monodisperse a indicat schimbarea critică a proprietăților emulsiei la anumite valori ale raportului de fază φ. Emulsiile cele mai stabile sînt cele mai apropiate de monodispersitate. O apropiere marcantă de monodispersitate a fost realizată cu emulsii de concentrație 90%.

11.2.2. INFLUENȚA VISCOZITĂȚII FAZEI INTERNE

Pentru suspensiile de particule solide, rigide, se poate admite că viscozitatea acestora este infinită, astfel încît orice influență a acesteia asupra viscozității dispersiei rămîne constantă. În cazul emulsiilor, situația este complet schimbată întrucît viscozitatea globulelor poate varia pe un domeniu extrem de larg. Pentru a include efectul posibil al variației viscozității fazei disperse au fost propuse mai multe ecuații.

În 1932 Taylor a extins ecuația Einstein la emulsii diluate de particule sferice:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\varphi\left[\frac{2/5\eta_0 + \eta_i}{\eta_0 + \eta_i}\right] = 1 + 2{,}5\left[\frac{0{,}4 + \eta_i/\eta_0}{1 + \eta_i/\eta_0}\right] \qquad (11.11)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația 11.11 diferă de ecuația Einstein (11.3) prin termenul

$$\frac{0{,}4 + \eta_i/\eta_0}{1 + \eta_i/\eta_0}$$

care ia în considerație efectul circulației interne în interiorul picăturilor de fluid datorită tensiunilor normale și tangențiale la interfața dintre faza continuă și cea dispersă. Dacă viscozitatea fazei dispersate este foarte mare comparativ cu cea a fazei continue, se obține la limită, pentru $\eta_i/\eta_0 \to \infty$, relația 11.3. În cazul în care viscozitatea fazei disperse este neglijabilă comparativ cu cea a fazei continue, adică $\eta_i/\eta_0 \to 0$, $\varphi \to 0$:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \varphi \tag{11.12}$$

Pentru a extinde valabilitatea ecuației Taylor pînă la valori $\varphi \approx 0{,}4$, a fost propusă o formă modificată a acestei ecuații, în termeni de o serie de puteri ale lui φ [45]:

$$\ln \eta_r = a\left(\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_0}{\eta_i + \eta_0}\right)(\varphi + \varphi^{5/3} + \varphi^{11/3}) \tag{11.13}$$

Termenul $\varphi^{5/3}$ a fost introdus ca dezvoltare normală a seriei de puteri, însă termenul $\varphi^{11/3}$ a fost introdus empiric, pentru a obține o corelație mai bună între valorile experimentale și prezicerile teoretice.

Nawab și Mason [25] au testat aplicabilitatea ecuației Taylor la diferite emulsii U/A foarte diluate ($\varphi = 0{,}04 - 0{,}17$). S-a lucrat la diluții mari pentru a minimaliza o serie de factori care apar la sistemele mai concentrate, cum ar fi interacțiunea particulă-particulă, efectele de agregare, distorsiunea particulelor. Rezultatele obținute s-au dovedit contradictorii, în sensul că la unele sisteme ecuația Taylor s-a dovedit a fi valabilă, iar la altele nu. Concordanța a fost obținută numai în cazurile în care filmul interfacial era fluid; în cazul contrar, valorile teoretice au fost mai mici decît cele experimentale. Curgerea fluidului în jurul picăturilor emulsiei determină transportarea stratului de emulgator dintr-o parte a particulei în alta, ceea ce determină un gradient de presiune la suprafață. Un gradient de numai cîteva dyne/cm² este suficient pentru a opri circulația fluidului în interiorul particulelor și atunci acestea se comportă ca picăturile unui fluid cu viscozitate ridicată sau chiar ca sfere rigide. Se pare că rigiditatea mecanică a filmului interfacial împiedică transmiterea oricăror efecte datorate forfecării.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul emulsiilor concentrate, se pare că viscozitatea fazei interne nu are nici o influenţă, deşi efectele menţionate mai sus ar putea ecrana această influenţă. O serie de rezultate obţinute cu emulsii *U/A* au arătat că emulsiile cu cea mai mare viscozitate au fost preparate cu uleiul de cea mai mică viscozitate [46, 47].

Absenţa unei corelaţii între η_i şi η_0 a fost semnalată şi de Sherman [48], pentru emulsii *U/A* foarte concentrate, ce prezintă comportare nenewtoniană (tabelul 2.2).

Tabelul 11.2

Influenţa viscozităţii fazei interne, η_i, asupra viscozităţii emulsiei ulei/apă

Glicerină în faza apoasă, % greut.	η_i, P (25°C)	η_0, P (25°C)	η_i/η_0	η_∞ (25°C)	Valoare extrapolată a efortului de curgere (prag de tensiune)
0	0,0114	0,2475	0,046	3,10	2623
5,6	0,0140	0,2475	0,057	3,10	2523
13,0	0,0170	0,2475	0,069	3,16	2432
19,5	0,0232	0,2475	0,094	3,10	2450
25,0	0,0295	0,2475	0,119	3,14	2623
70,0	0,2167	0,2475	0,875	3,06	2926
80,0	0,5588	0,2475	2,257	3,00	2600

Compoziţia fazei ulei, % greutate:
89,02-ulei mineral
8,29-monoricinoleat de gliceril
2,69-lecitină soia
$\varphi = 0,717$

Variaţiile mari ale raportului η_i/η_0 au fost obţinute adăugînd 0—90% greutate glicerină la faza dispersată, dar, după cum se vede din tabelul 11.2, nici viscozitatea la viteze de forfecare mari, η_∞, nici pragul de tensiune (efortul de curgere) extrapolat nu au pezentat modificări esenţiale. Adăugarea în faza apoasă a 36,3% propilenglicol, glicerină sorbitol, variaţia η_i/η_0 a fost mult mai mică, dar nici de această dată nu s-au obţinut diferenţe marcante ale η_r.

S-a observat, de asemenea, că la introducerea negrului de fum în emulsii, natura chimică a fazei interne influenţează viscozitatea. Acest fapt a fost explicat prin orientarea particulelor de negru de fum la interfaţa ulei/apă [47].

Scanned with OKEN Scanner

11.2.3. INFLUENȚA MĂRIMII ȘI DISTRIBUȚIEI PARTICULELOR

Studiile reologice efectuate cu suspensii solid-lichid au demonstrat că viscozitatea acestora depinde nu numai de forma și mărimea particulelor, ci și de distribuția mărimii acestora. În cazul emusiilor, însă, există puține informații concludente referitoare la acest aspect. Mai mult încă, o serie de rezultate par contradictorii, cel puțin la prima vedere. Astfel, variind mărimea particulelor, într-o smulsie U/A diluată, de la 3,0 la 0,7 μ. Leviton și Leighton [49] au observat că viscozitatea emulsiei nu se modifică. Aceasta ar indica faptul că la emulsiile diluate mărimea particulelor nu influențează viscozitatea datorită faptului că particulele sînt îndepărtate unele de altele. Pe de altă parte, studiile lui Richardson efectuate cu emulsii U/A concentrate [50, 51] au indicat faptul că viscozitatea emulsiilor de particule de diferite mărimi sînt invers proporționale cu diametrul mediu al particulei și că produsul dintre viscozitatea relativă și mărimea medie a particulei nu se schimbă dacă distribuția mărimii particulei nu este prea mare.

Proprietățile reologice ale emulsiilor ce conțin particule sferice sînt influențate de mărimea particulei sau distribuția mărimii acestora în special datorită interacțiunilor care depind de numărul de particule pe unitatea de volum [52—54].

S-a arătat că mărimea medie a particulei exercită un efect considerabil asupra viscozității emulsiilor A/U și U/A pseudoplastice pe un domeniu larg de concentrații volumetrice. Emulsiile sînt rareori monodisperse, așa încît mărimea medie a particulelor este definită în termeni de un diametru mediu. După Sherman [45], pentru studiile reologice mărimea particulei poate fi exprimată cel mai bine prin intermediul unui diametru mediu calculat cu relația:

$$D_p = \left(\frac{n_1 D_1^3 + n_2 D_2^3 + n_3 D_3^3}{n_1 + n_2 + n_3} \right)^{1/3} = \left(\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \qquad (11.14)$$

în care n_1, n_2, n_3 reprezintă numărul de particule pe cm³, ce au diametre D_1, D_2, D_3 ș.a.m.d.

Pe de altă parte, la diametre mai mari de 1 μ, creșterea viscozității este mai marcantă pe măsura scăderii în continuare a mărimii particulei. Aceasta pare să indice că, în cazul în care în emulsii există particule de mărimi diferite, în evaluarea mărimii medii a particulelor trebuie să se acorde o pondere mai mare particulelor de mărime mai mică. O modalitate de a face aceasta este de a privi emulsia ca un amestec binar de particule mai mici, dispersate într-un mediu continu, format din particu-

Scanned with OKEN Scanner

lele mai mari și mediul de dispersie. Considerînd limita superioară a particulelor mai mici ca fiind 0,5 μ mărimea medie poate fi calculată ca media aritmetică între fracția cu cele mai mari dimensiuni (pentru care se calculează un diametru mediu cu ec. 11.14) și fracția de mărime mai mică. Atunci cînd mărimea medie a particulelor scade sub 2,0 μ, în emulsiile în care distribuția mărimilor în jurul mărimii medii este îngustă, emulsiile A/U prezintă o creștere marcantă a valorii η_∞ pe măsura descreșterii mărimii particulelor, pentru toate valorile φ folosite (figura 11.5). La emulsiile U/A efectul este mai puțin pronunțat și apare numai pentru $\varphi > 0{,}5$ (figura 11.6) [45].

Diferența de comportare a celor două emulsii poate fi explicată prin diferența între proprietățile reologice ale filmelor interfaciale produse de diferiți emulgatori. Astfel, emulgatorul A/U produce un film interfacial de viscozitate mică. Reprezentarea viscozității relative, η_r, funcție de φ pentru emulsii de particule de mărimi diferite (fig. 11.7) evidențiază necesitatea considerării efectului mărimii particulelor și introducerii acestuia în ecuațiile ce descriu comportarea reologică a unei emulsii [53, 54].

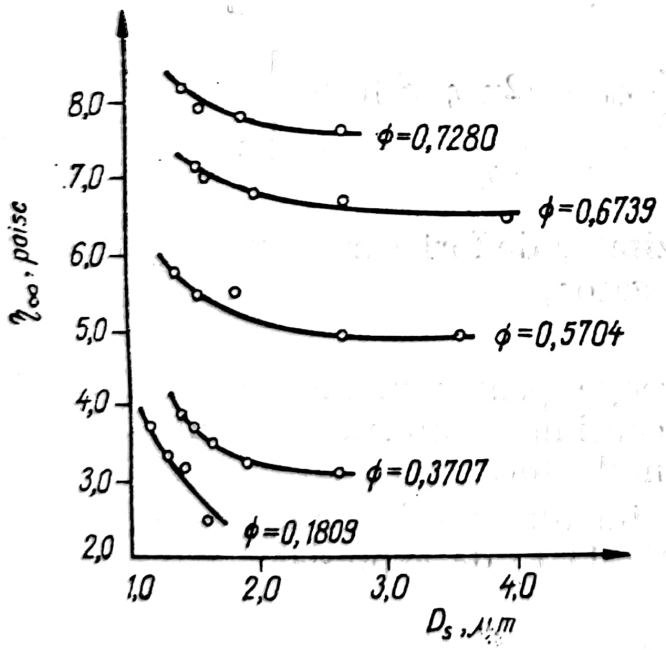


Fig. 11.5. Influența diametrului mediu al particulelor, D_s, asupra viscozității la viteză de forfecare mare, η_∞, pentru o emulsie A/U stabilizată cu sesc/violeat de sorbitan.

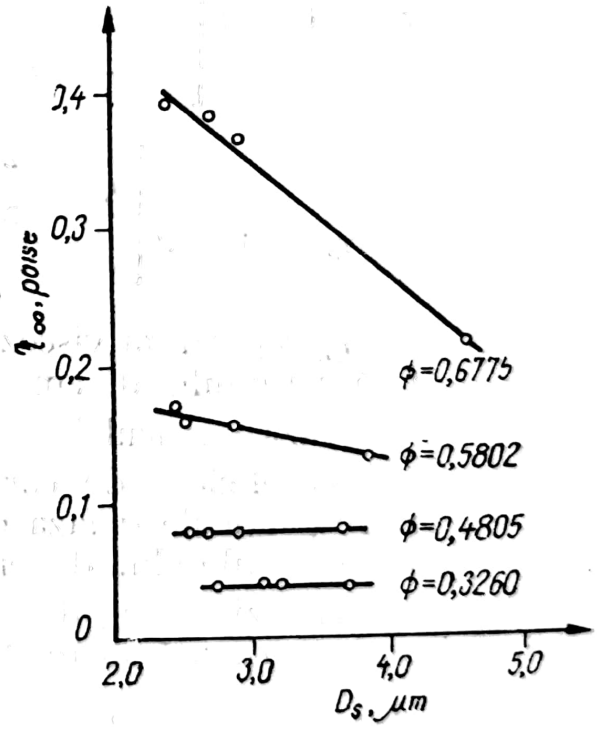


Fig. 11.6. Influența diametrului mediu al particulelor, D_s, asupra viscozității la viteză de forfecare mare, η_∞, pentru o emulsie U/A stabilizată cu monolaurat de sorbitan.

Scanned with OKEN Scanner

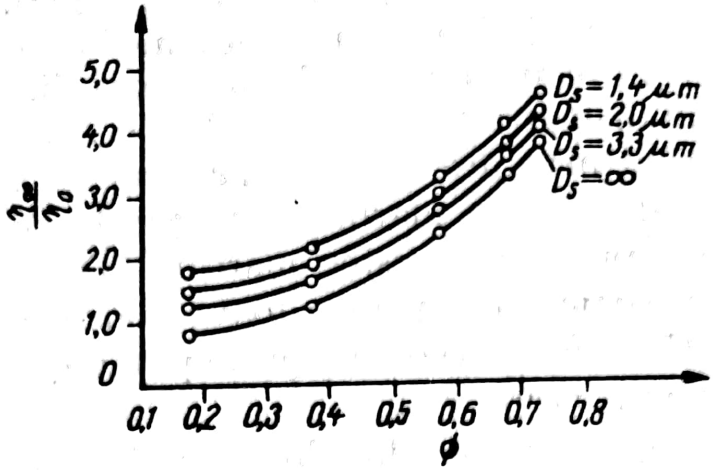


Fig. 11.7. Reprezentarea $\eta_r - \varphi$ pentru o emulsie A/U stabilizată cu sescvioleat de sorbitan.

Cu toate acestea, un termen ce corespunde influenței mărimii particulelor a fost introdus numai în cîteva ecuații. Sînt citate în acest sens ecuațiile lui Oldroyd (11.15) [55, 56] și Rajagopal (11.16) [cit. 45]:

$$\eta_r = 1 + a\left[\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_0 + \frac{2}{5}(2\eta_s + 3\eta_B)(1/r)}{\eta_i + \eta_0 + \frac{2}{5}(2\eta_s + 3\eta_B)(1/r)}\right]\varphi \qquad (11.15)$$

$$\eta_r = 1 + a\left[\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_0 + (2\eta_0\eta_i/S_c)(1/r)}{\eta_i + \eta_0}\right]\varphi \qquad (11.16)$$

în care: η_s, η_B reprezintă viscozitatea de forfecare, respectiv de suprafață a filmului de emulgator;

r — raza particulei;

S_c — coeficient de corecție pentru alunecarea la interfață între particule și faza continuă, datorită efectului de lubrifiere al filmului de emulgator.

Creșterea viscozității η_i, datorită filmului de emulgator și mărimii particulei este exprimată în relația 11.15 de expresia:

$$\frac{2}{5}(2\eta_s + 3\eta_B)(1/r)$$

care a fost numită „viscozitate de suprafață" efectivă sau „viscozitate de retardare interfacială", η_e. Adăugînd mărimea η_e la η_i se obține visco-

Scanned with OKEN Scanner

zitatea efectivă a fazei disperse, η_i^*. Cîteva valori ale η_{le} și η_i^* pentru o serie de dispersii fluid-fluid sînt prezentate în tabelul 11.3 [57].

Tabelul 11.3

Valori ale viscozității de retardare interfacială și ale viscozității „efective" a fazei interne pentru o serie de dispersii fluid-fluid [53]

Faza dispersată	Faza continuă	η_i, cP	η_0, cP	η_i^*, cP	η_e, cP
Apă	Ulei siliconic	1,025	402	2339	2338
Tetradecan	Etilenglicol	2,39	21,7	149,6	147,2
Ulei M	Etilenglicol	31,10	21,8	60,0	29,0
Etilenglicol	Ulei M	21,8	31,0	74,7	52,9

Introducînd mărimea η_i^* în ecuația Oldroyd se obține o expresie pentru viscozitatea emulsiei de forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\varphi\left[\frac{0{,}4 + \eta_i^*/\eta_0}{1 + \eta_i^*/\eta_0}\right] \quad \varphi \to 0 \tag{11.17}$$

În timpul forfecării, și în special la viteze de forfecare mari, particulele se găsesc la distanțe aproximativ egale unele de altele, distanțe care sînt funcții de concentrația sistemului dispers și de mărimea particulelor.

Pentru cazul în care particulele de fluid se comportă ca sfere rigide, Sherman [52] a calculat distanța medie dintre particule, a_m, cu relația:

$$a_m = D_s\left[(\varphi_{max}/\varphi)^{1/3} - 1\right] \tag{11.18}$$

cu $\varphi_{max} = 0{,}7403$ pentru sistemele monodisperse. În sistemele polidisperse valoarea φ_{max} poate fi chiar mai mare deoarece particulele mai mici pot pătrunde în interstițiile dintre particulele mari. În cazul unei distribuții înguste, însă, se poate admite valoarea de mai sus, fără pericolul unor erori prea grave. Reprezentarea a_m funcție de η_∞ pentru emulsii A/U preparate cu un singur emulgator (figura 11.8) a condus la o curbă exponențială pentru toate valorile φ. Această curbă prezintă avantajul că sugerează o explicație pentru influența mărimii particulei asupra viscozității, care se bazează pe interacțiunea hidrodinamică dintre particule.

Scanned with OKEN Scanner

Distanța a_m poate fi corelată cu distanța L_s peste care particulele de mărime finită aflate pe părțile opuse ale unui spațiu ipotetic pot interacționa în prezența unei alte particule, prin relația [58, 59]:

$$L_s = a_m + \frac{D_0}{2} \tag{11.19}$$

Se poate defini un coeficient de interacțiune I , diferit de cel exprimat de relația (12.14) (v. cap. 12) pentru suspensii:

$$I_H = \frac{1 - D_p/2L_s}{D_p/2L_s} \tag{11.20}$$

Pentru rapoarte $D_m/2L_s$ (unde D_m este diametrul mediu al particulei) cuprinse între 0,5 și 1,0 I_H este echivalent cu $2a_m/D_s$.

Cînd distanța a_m este mai mică de 0,5 μ (figura 11.8) creșterea η_r devine progresiv mai mare pe măsura reducerii în continuare a valorii a_m; pentru a_m mai mic de 0,1 μ creșterea η_r este foarte pronunțată. Ecuația 11.19 indică obținerea unei valori critice $a_m \sim 0{,}5\,\mu$ pentru concentrații mai mici ale fazei disperse în cazul particulelor mai mici decît în cazul particulelor mai mari. Dacă D_p nu depășește 2 μ, a_m scad la 0,5 μ atunci cînd $\varphi < 0{,}5 \cdot 0$ reprezentare similară celei din fig. 11.8, de data aceasta pentru emulsii U/A, este dată în figura 11.9 [45]. Comparînd fig. 11.8 și 11.9 se observă anumite diferențe. Astfel, se poate observa că o relație exponențială este valabilă numai pentru valori φ de pînă

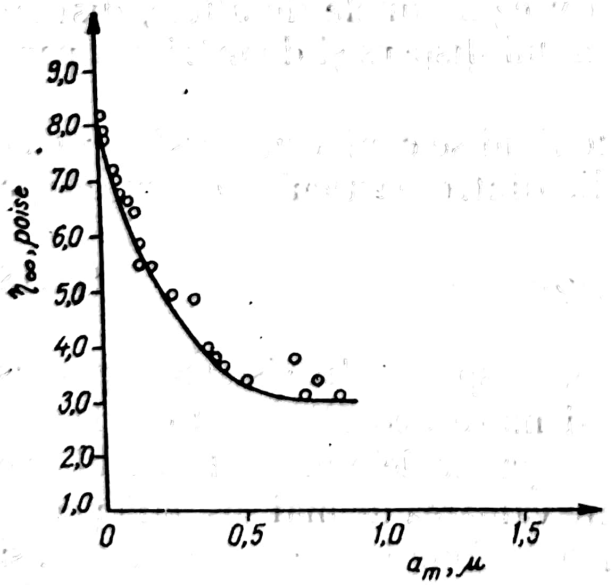


Fig. 11.8. Influența distanței medii dintre particule asupra viscozității la viteză de forfecare infinită, η_∞, pentru o emulsie A/U stabilizată cu sescvioleat de sorbitan

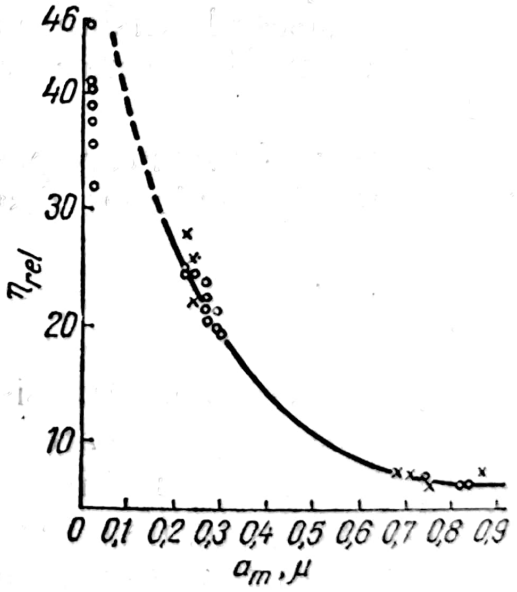


Fig. 11.9. Influența distanței medii dintre particule asupra viscozității relative, η_r pentru emulsii U/A:

x — emulsii proaspăt preparate; o — emulsii îmbătrînite.

Scanned with OKEN Scanner

la 0,634, probabil datorită deformării la forfecare a particulelor mai mari (care pot ajunge la ~16 μ). Pentru $\varphi > 0{,}634$ valorile a_m calculate au fost mai mari decît cele teoretice.

Din fig. 11.8 și 11.9 se poate observa că $\ln \eta_r = 0$ pentru valori a_m foarte mari, iar pentru a_m foarte mic $\ln \eta_r$ atinge un maximum.

$$\ln \eta_r = \ln \eta_\infty / \eta_0 \alpha\ \alpha_v \left(\frac{1}{a_m}\right) \tag{11.21}$$

În relația (11.21) α_v este o constantă ce trebuie să fie funcție de D_p deoarece valoarea maximă a η_r depinde de D_p; η_0 — viscozitatea fazei continui.

Ecuația 11.21 a fost încercată pentru o serie de sisteme pentru care s-a precizat mărimea particulei sau distribuția mărimii. Datele experimentale s-au potrivit cu o ecuație de forma:

$$\log \eta_r = \alpha_v \left(\frac{1}{a_m}\right) - X_s \tag{11.22}$$

în care α_v este panta dreptei obținute în reprezentarea $\eta_r - 1/a_m$, iar X_s este intersecția pe axa $\log \eta_r$, aproximată întotdeauna la 0,15. Cîteva valori α_v sînt prezentate în tabelul 11.4.

Tabelul 11.4

Date de viscozitate obținute cu diferite emulsii și aplicate în ecuația 11.22 [41]

Sistemul	Mărimea particulei, μ	D_S	α_v	Valoare optimă a lui φ
Emulsii A/U				
Emulgator-Monooleat de sorbitan	1,3—2,8	2,0	0,10	0,50
Sescvioleat de sorbitan	1,0—2,5	1,75	0,15	0,57
Trioleat de sorbitan	1,0—3,3	2,5	0,21	0,50
Sorbitan monooleat de polioxietilenă	2,7—3,2	3,0	0,38	0,40
Emulsii U/A				
Emulgator-Monolaurat de sorbitan	3,4—5,8	4,5	0,52	0,64

Pentru valori D_p de peste 1 μ,

$$\alpha_v \approx 0{,}036\ D_p^2 \tag{11.23}$$

Analiza mărimii particulelor trebuie efectuată în mod frecvent, ca o analiză de rutină, deoarece nu este obligatoriu ca emulsiile prepa-

Scanned with OKEN Scanner

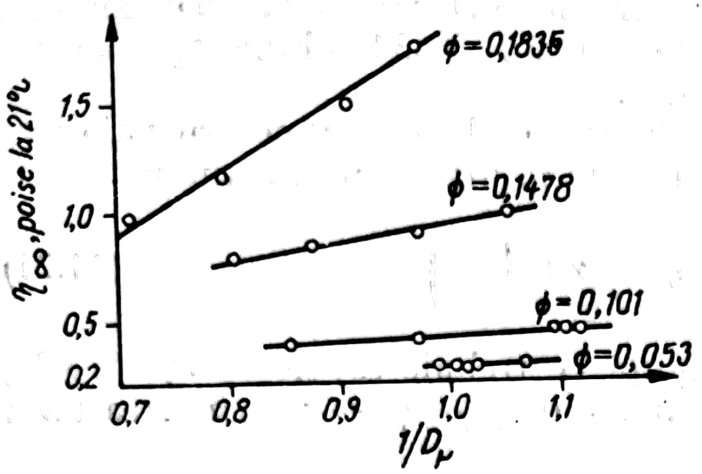


Fig. 11.10. Influența diametrului particulelor, D_p, asupra viscozității emulsiilor U/A. Cercuțele citite de la dreapta la stînga indică presiuni de omogenizare de 70,3; 105,48; 140,06; 175,75 și 210,9 kgf/cm².

rate în același mod să aibă particule de aceeași mărime. Acest fapt este important în special atunci cînd se face o comparație între emulsiile ce conțin aceiași componenți, dar care au diferite concentrații ale fazei disperse. În obținerea unor anumite dimensiuni ale particulelor presiunea de omogenizare este deosebit de importantă. Reprezentarea variației D_p cu creșterea presiunii de omogenizare (figura 11.10) indică faptul că pentru a obține aceleași valori D_p, emulsiilor mai concentrate trebuie să li se aplice presiuni de omogenizare mai mari decît emulsiilor diluate (tabelul 11.5) [45].

Tabelul 11.5

Influența presiunii de omogenizare și a concentrației asupra dispersiei

φ	Presiunea de omogenizare necesară pentru a obține D_s de 1 μ, kgf/cm²	D_s, după omogenizare, la	
		70,3 kgf/cm²	210,9 kgf/cm²
0,0526	105,48	1,01	0,94
0,1010	112,48	1,17	0,84
0,1478	154,66	1,24	0,95
0,1835	196,84	1,41	1,03

În emulsiile diluate, uleiul a fost dispersat efectiv la presiuni de omogenizare de 35,15—70,3 kgf/cm²; cu creșterea presiunii de omogenizare s-a obținut o creștere nesemnificativă a D_p. La concentrații mai mari sînt necesare presiuni de omogenizare mai ridicate.

Investigînd variația mărimii globulelor cu presiunea de omogenizare pe un domeniu mai larg de valori φ, Goulden și Phipps [60] au stabilit o relație empirică între D_p și presiunea de omogenizare (P_H) pentru emulsii diluate:

$$D_p = \left(\frac{P_0}{P_H}\right)^q \qquad (11.24)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care P_D este presiunea necesară pentru a produce globula de mărime egală cu unitatea, iar q este un factor care caracterizează eficiența omogenizării. Atît q cît și P_0 descresc cu creșterea φ. La emulsiile mai concentrate, reprezentarea log D_p — log P_H nu mai dă o linie dreaptă, iar viteza de trecere prin aparatul de omogenizare influențează, de asemenea, mărimea particulelor.

11.2.4. INFLUENȚA EMULGATORULUI

Agentul de emulsionare sau emulgatorul influențează în mare măsură atît stabilitatea emulsiei cît și proprietățile reologice ale acesteia [10,61—75]. Astfel, emulsiile preparate cu aceeași concentrație volumică a fazei disperse și cu aceeași fază continuă pot prezenta viscozități diferite dacă se utilizează diferiți emulgatori (tabelul 11.6) [45]. Este posibil ca natura chimică a emulgatorului să afecteze mărimea medie a particulelor și distribuția mărimii acestora, precum și distanța medie dintre particule, atît în sistemele cu mediul de dispersie polar cît și nepolar.

Tabelul 11.6

Influența constituției chimice a emulgatorului asupra viscozității emulsiei

Emulgatorul	φ	η_0	$\eta\infty$	Efort de curgere extrapolat
Lecitină soia	0,688	0,168	1,10	807
Sescvioleat de sorbitan	0,687	0,176	2,60	1766
Monooleat de sorbitan	0,687	0,176	2,67	1456
Trioleat de sorbitan	0,686	0,169	3,22	1922
Monolaurat de diglicol	0,686	0,144	2,14	1221
Monooleat de propilen-glicol	0,686	0,149	2,20	1614
Poliricinoleat	0,686	0,939	3,90	2371

η_0 — viscozitatea fazei continue
$\eta\infty$ — viscozitatea la viteză de forfecare infinită

Concentrația emulgatorului influențează, de asemenea, viscozitatea emulsiei, efectul fiind mai pronunțat pe măsura creșterii concentrației fazei disperse. Creșterea viscozității cu creșterea concentrației emulgatorului a fost explicată prin mărirea stratului de emulgator în jurul particulelor, ceea ce duce la creșterea dimensiunilor acestora. Cu toate acestea, dacă în cazul în care se folosesc proteine explicația poate fi

Scanned with OKEN Scanner

socotită adecvată, în cazul altor emulgatori este puțin probabil ca stratul de emulgator să depășească grosimea unei molecule. Atunci cînd în jurul unei molecule s-a format deja un strat monomolecular, nu mai are loc, în general, adsorbție la suprafața particulei, iar moleculele de emulgator în exces rămîn în faza continuă, unde se asociază pentru a forma micele. În interiorul acestor micele este imobilizată faza continuă, ceea ce se reflectă în variația viscozității emulsiei, cauzată în special de modificarea raportului de volum între faza dispersă și faza continuă. Gradul de imobilizare a fluidului crește pe măsura creșterii cantității de emulgator.

În formularea emulsiilor *U/A* de interes farmacologic și cosmetic se utilizează deseori agenți tensioactivi anionici, cationici sau neionici, în combinație cu un alcool gras (adică un emulgator mixt). Se citează, în general, rapoarte alcool/agent tensioactiv variabile, cuprinse între 1/1 și 9/1, acesta din urmă fiind considerat drept optim. Consistența emulsiilor ce conțin combinații mixte de acest fel poate varia de la fluid la semisolid prin modificarea procentajului acestui emulgator mixt. Există indicații că în emulsiile stabilizate cu agenți tensioactivi anionici sau cationici combinați cu alcooli cu catenă lungă se formează o structură de gel în faza continuă, structură care se formează și la dispersarea emulgatorului mixt în apă [59, 61, 65, 72—75]. La aceste sisteme s-a observat descreșterea complianțelor totale, reziduale și de fluaj întîrziate, iar viscozitatea aparentă a sistemului măsurată în condiții de forfecare a crescut. Curbe de curgere tipice pentru emulsii parafină lichidă/apă stabilizate cu emulgatori micști sînt prezentate în figura 11.11.

Pentru compararea diferitelor emulsii stabilizate cu agenți ionici și neionici, s-a efectuat o numerotare convențională a emulsiilor (E_7, E_8 etc.), iar cifra ca atare a fost denumită „numărul emulsiei". Acest număr reprezintă procentajul aproximativ de emulgator mixt utilizat, în condițiile menținerii constante a raportului alcool cetostearilic/cetomacrogol din emulgatorul mixt, neionic, la valoarea de 9/1. Creșterea consistenței emulsiei pe măsura adăugării de emulgator mixt este evidentă din analiza modificării viscozității aparente și a suprafeței curbelor histerezis (fig. 11.12) [74].

La numere de emulsie ridicate, adăugarea ulterioară de emulgator mixt are un efect mai puțin marcant, iar parametrii de fluaj tind să se niveleze.

Testele reologice preliminare au indicat o creștere rapidă a consistenței tuturor emulsiilor în primele 24 ore, după care, în următoarele săptămîni s-a observat o creștere treptată. Variația a fost remarcată în special la emulsiile conținînd mici cantități de emulgator mixt (sub E_{10}) care au fost fluide imediat după prepararea și semisolide 24 ore mai tîrziu. Această modificare în timp a structurii s-a dovedit în contrast

Scanned with OKEN Scanner

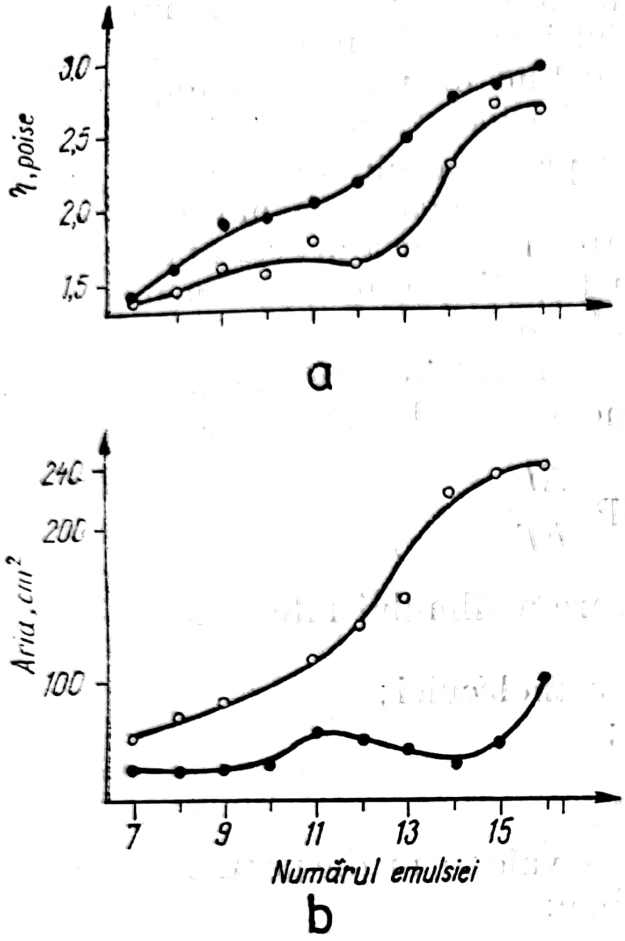


Fig. 11.11. Curbe de curgere tipice pentru emulsii parafină-apă stabilizate cu emulgatori micști:

a — emulsii păstrate timp de 4 zile; *b* — emulsii păstrate timp de 3 luni.

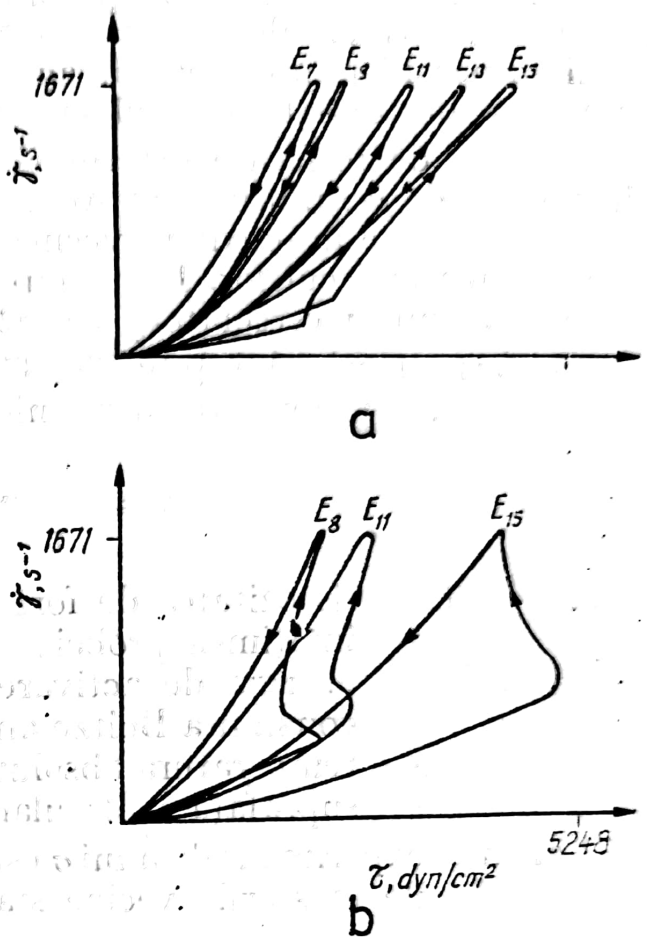


Fig. 11.12. Variația viscozității aparente (curbele *a*) și a suprafețelor buclelor histerezis (cm^2) (curbele *b*) pentru emulsii parafină-apă stabilizate cu emulgator mixt neionic-alcool cetostearilic-cetomacrogol 1000-cu numărul de emulsie. Curbele pentru viscozitate au fost înregistrate la o viteză de forfecare $\dot{\gamma}$ 1671 s^{-1}.

marcant cu emulsiile stabilizate cu emulgatori micști ionici, la care consistența realizată imediat după preparare s-a schimbat în timp relativ puțin.

Barry și Saunders [78] au admis drept explicație plauzibilă pentru această comportare în timp formarea unei structuri de gel care începe la 25°C și crește în timp la emulsiile stabilizate cu emulgator neionic. Mecanismul postulat pentru formarea gelurilor cetomacrogol-alcool cetostearilic implică interacțiuni la temperatură scăzută, în timp ce gelurile emulgator ionic-alcool cu catenă liniară lungă se formează în special la temperaturi mai ridicate [78, 79]. Numeroși cercetători [80—

Scanned with OKEN Scanner

—85] au încercat să coreleze proprietăţile mecanice ale filmului interfacial la interfaţa ulei/apă sau apă/ulei cu stabilitatea emulsiei. În cazul suspensiilor, proprietăţile acestui film nu prezintă o importanţă prea mare, decît poate în cazul suspensiilor foarte concentrate.

Forţele de forfecare determină deplasarea filmului de emulgator din poziţia de echilibru a acestuia şi, de asemenea, a moleculelor de ulei şi apă aflate în imediata vecinătate. Tensiunea dezvoltată depinde de aranjarea moleculelor. De tratarea teoretică a acestui fenomen s-au ocupat mai mulţi cercetători [51, 52, 86, 87].

Conform teoriei lui Joly [86, 87] în cazul în care filmul de emulgator prezintă proprietăţi newtoniene este valabilă relaţia:

$$\eta_s = \frac{h}{\sigma} \exp \frac{\Delta F}{kT} \tag{11.25}$$

în care: η_s este viscozitatea de forfecare a filmului interfacial;
h — înălţimea probei;
ΔF — energia de activare a moleculei;
k — constanta Boltzman;
T — temperatura absolută;
σ — suprafaţa moleculară.

Valoarea experimentală a lui σ este o valoare medie pentru un amestec de molecule în stările vecine stabile:

$$\sigma = (1 - x_p)\sigma_i + x_p\sigma_{i-1} \tag{11.26}$$

unde x_p este proporţia din numărul total de molecule pe cm² în starea $i - 1$, moleculele ocupînd un număr finit de stări de echilibru stabile 1, 2, ... $i - 1$, i cu suprafeţe moleculare $\sigma_1, \sigma_2 \ldots \sigma_i$; ΔF poate fi definit într-un mod similar:

$$\Delta F = (1 - x_p)\Delta F_i + x_p\Delta F_{i-1} \tag{11.27}$$

unde ΔF_{i-1} şi ΔF_i sînt energiile de activare pentru stările $i - 1$ şi respectiv, i. În mărimea ΔF sînt încorporaţi doi termeni; unul pentru energia necesară pentru a face un orificiu în film, în care poate să se mişte o moleculă activată, celălalt pentru energia necesară unei molecule pentru a trece dintr-o poziţie de echilibru într-o poziţie liberă adiacentă.

Viscozitatea superficială măsurată (η_z) include contribuţiile pentru moleculele de ulei şi apă adiacente filmului de emulgator, care se mişcă cu acesta dacă nu există alunecare. În consecinţă,

$$\Delta F = \Delta F_E + \Delta F_A + \Delta F_U \tag{11.28}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde ΔF_E, ΔF_A și ΔF_U sînt energiile libere de activare ale moleculelor de emulgator, de apă, respectiv de ulei. Combinînd relațiile 11.25 și 11.28 se obține:

$$\eta_z = \eta_\infty \exp\left[\frac{\Delta F_A}{kT} + \frac{\Delta F_U}{kT}\right] \qquad (11.29)$$

relație ce sugerează comportare nenewtoniană pentru filmele cu viscozitate ridicată.

Legătura între proprietățile reologice ale filmului adsorbit de emulgator și stabilitatea emulsiei nu a fost, însă, complet elucidată, rezultatele obținute fiind, în unele cazuri, chiar contradictorii.

Cumper și Alexander [88] și Srivastava [89] au găsit că viscozitatea interfacială ridicată și [sau] rigiditatea s-a corelat bine cu stabilitatea picăturilor la emulsiile *U/A* stabilizate cu proteine. Studiind viscozitatea interfacială a filmelor de monostearat de sorbitan la interfața toluen/apă Becher [90] a ajuns la concluzia că acest parametru este un criteriu important de stabilitate a emulsiei.

Pe de altă parte, Blakey și Lawrence [91] au afirmat că întrucît în cazul multor emulsii stabile nu s-a observat viscozitate interfacială ridicată, acest parametru este neimportant, deși pare a exista, totuși, o anumită corelație între plasticitatea superficială și stabilitatea emulsiei. Davies și Mayers [92] au relatat că adsorbția simultană a dodecilsulfonatului de sodiu (S D S) și a alcoolului cetilic la interfața benzen/apă a avut ca rezultat o viscozitate interfacială ridicată, deși fiecare substanță în parte are viscozitate mică.

Carless și Hallworth [93] au determinat viscozitățile unei mari varietăți de agenți tensioactivi la interfața ulei/apă și au găsit pentru acestea valori mici ($< 10^{-1}$ Poise-unități de suprafață). De asemenea, nu a fost pusă în evidență nici o creștere a viscozității datorită interacțiunii agent tensioactiv (anionic, cationic sau neionic) și ulei. Cu toate acestea, emulsii *U/A* stabile au fost formate în multe din sistemele cu viscozitate interfacială mică. Aceeași autori [94] au afirmat că nu se formează complecși cu octadecanolul sau colesterolul la interfața ulei/apă care să mărească viscozitatea, deși respectivele straturi sînt foarte vîscoase la interfața aer/apă.

Studii detaliate, cu diagrame de fază ale sistemelor ternare apă-agent tensioactiv-hidrocarbură au indicat faptul că stabilitatea bună a emulsiilor este asociată cu formarea unui strat cristalin de lichid în jurul picăturilor [11, 95—97].

Alte cercetări [98] au evidențiat faptul că cinetica coalescenței picăturilor în emulsii stabilizate de emulgatori contrari, cum ar fi cei de tip Span și Tween este dependentă de proprietățile reologice ale

Scanned with OKEN Scanner

filmului mixt de emulgator adsorbit la suprafața picăturilor. Cu creșterea vîscoelasticității acestui film, viteza de coalescență a picăturilor descrește.

Testele reologice și studiile cu raze X asupra unor emulgatori au confirmat posibilitatea unei legături între stabilitatea stratului lipidic, ce depinde de împachetarea moleculară în soluția de emulgator și vîscoelasticitatea filmelor adsorbite ale acelorași emulgatori la interfața ulei/apă.

Schulman și Cockbain [71] au sugerat că emulgatorii micști adsorbiți în jurul picăturilor de apă în emulsiile *A/U* reticulează formînd un film rigid. În cazul în care stabilizarea emulsiei se realizează cu emulgatori micști, din care unul conține șase sau mai multe lanțuri lungi de polioxietilenă (de tip Tween, de exemplu), grupările hidroxilice pot contribui la stabilitate, datorită atracției lor puternice pentru apă.

Emulsiile stabilizate de macromolecule au un cîmp larg de aplicații. Odată formate, acestea sînt deosebit de stabile, în special în ceea ce privește coalescența. Proprietățile emulsiilor formate cu agenți de stabilizare macromoleculari depind în mare măsură de condițiile de emulsionare (unde intervin efecte de transport laminar și turbulent, fenomene de coalescență și rupere și procese de adsorbție care depind, la rîndul lor de concentrația emulgatorului, temperatură și *p*H, fiecare într-un mod particular).

Faptul că proteinele pot forma un „înveliș" în jurul suprafeței particulelor de ulei, formînd emulsii *U/A* stabile este cunoscut de mai multă vreme. S-a presupus că proprietățile mecanice ale filmului de proteine adsorbit sînt responsabile pentru rezistența la coalescență, în special proprietățile de forfecare [70, 99, 100].

Investigînd acțiunea a două proteine — β — caseina și lisozina — asupra stabilității emulsiilor *U/A* Graham și Phillips [101] au observat că β — caseina este un agent tensioactiv mai eficient decît lisozina. β — caseina este o proteină cu structură dezordonată, flexibilă și hidrofobicitate ridicată, în timp ce lisozina are structură rigidă, globulară și un grad de hidrofobicitate mai mic. Aceeași autori au observat că cinetica globală de formare a filmelor de adsorbție este rapidă pentru proteinele flexibile, dezordonate și lentă pentru proteinele rigide, globulare. S-a încercat stabilirea unei corelații între parametrii reologici și producerea coalescenței, dar rezultatele obținute nu au fost edificatoare. Astfel, deși datorită structurii sale globulare lisozina are o viscoelasticitate mai ridicată, valorile obținute de cercetători pentru forțele interparticule necesare producerii coalescenței bulelor au fost destul de apropiate. Aceasta a indicat faptul că relația dintre caracteristicile reologice și forțele necesare producerii coalescenței nu este simplă și că sînt necesare studii suplimentare pentru elucidarea acesteia.

Scanned with OKEN Scanner

În general, viteza de coalescență în emulsii stabile are o astfel de mărime încît dacă două picături izolate se apropie și trec una peste cealaltă într-un timp scurt, este foarte puțin probabil să se producă coalescență. Coalescența picăturilor apare în special după floculare și formarea unor agregate tridimensionale. În interiorul acestor agregate coalescența reduce numărul de picături pe unitatea de volum, în timp ce diametrul bulelor crește.

La apropierea a două picături, forța netă (F) ce acționează asupra lor este dată de:

$$F = F_H + F_{SD} - F_{VW} + (F_{CB} - F_{CF}) \pm F_G \qquad (11.30)$$

unde: F_H este forța hidrodinamică ce determină curgerea fazei continue de fluid între picăturile fazei disperse și distorsiunea suprafețelor lor datorită presiunii create între acestea;

D_{SD} — forța de repulsie electrostatică a stratului dublu (a se vedea Cap. 12 p. 164);
D_{VW} — forța de atracție Van der Waals;
$F_{CB} - F_{CF}$ — încetinirea netă produsă de către faza continuă;
F_G — forța datorată gravității.

Mărimea lui F nu va fi aceeași în fiecare punct pe suprafața picăturii floculate, unde aceasta este în contact cu o altă picătură deoarece contribuția lui F_G va depinde de poziția picăturilor una față de alta. Un exemplu simplu pentru ilustrarea acestei afirmații este cel al geometriei de împachetare cubice în care picăturile floculate sînt astfel aranjate, încît fiecare strat se găsește imediat deasupra celuilalt, conform unui aranjament pe o bază rectangulară (fig. 11.13).

Asupra picăturii va acționa o forță verticală $F_G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\sigma g$, (unde r este raza picăturii, $\Delta\sigma$ este diferența dintre densitățile celor două faze lichide, iar g este accelerația gravitațională) datorită picăturii situată imediat deasupra sau dedesubtul acesteia, în funcție de natura suspensiei, A/U sau U/A. În planul orizontal, picăturile de apă sînt localizate în același strat, de fiecare parte a picăturii de referință; în acest caz F_G este zero. În cazul împachetării celei mai strînse, în geometria romboedrică (figura 11.14), F_G este exercitată într-o direcție diferită de cea verticală și în două puncte de pe suprafața particulei de referință.

În practică, flocularea apare în sisteme a căror împachetare se situează între cele două extreme de mai sus. Cu toate acestea, forța F rămîne mai mare în unele puncte ale suprafeței decît în altele. Probabilitatea de coalescență a picăturilor va fi cea mai mare în punctele în care F are valoarea maximă.

Scanned with OKEN Scanner

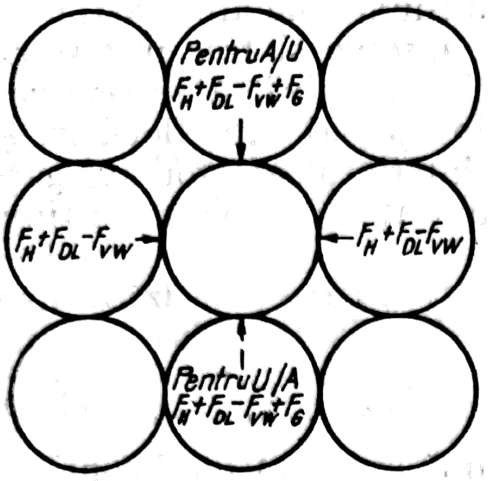


Fig. 11.13. Forțele care acționează asupra unei picături într-o geometrie de împachetare cubică.

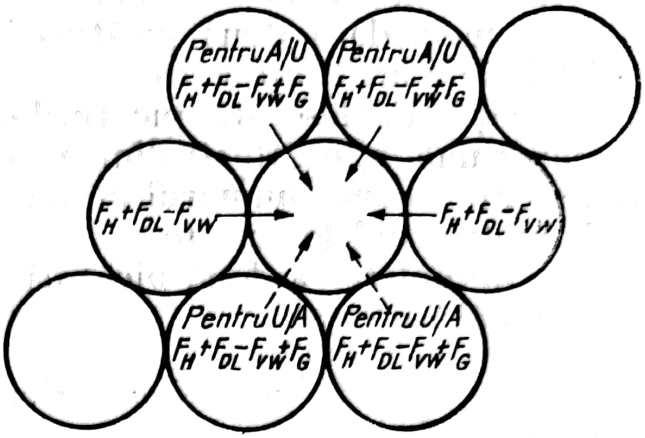


Fig. 11.14. Forțele care acționează asupra unei picături într-o emulsie care prezintă geometrie de împachetare romboedrică.

Forțele compresive care acționează asupra unei picături pot fi calculate din F, cu condiția ca suprafața de contact dintre două picături adiacente în sistemul floculat să fie cunoscute. În acele sisteme în care predomină efectele Gibbs și Marangoni raza suprafeței de contact, a_1, dintre picături de rază egală, r, este dată de expresia:

$$a_1 = r^2(2\Delta\sigma\ g/3\gamma)^{1/2} \tag{11.31}$$

unde γ este tensiunea interfacială [102]. În cazul în care filmul interfacial din jurul picăturilor este vîscoelastic, este mai adecvat să se abordeze problema din punctul de vedere al teoriei pentru contactul a două sfere elastice, orice influență exercitată de γ fiind reflectată numai în mărimea picăturii realizate în timpul emulsiei. Forța netă exercitată pe suprafața picăturilor, pe măsură ce acestea se apropie unele de altele, va crește treptat, pînă la o valoare maximă staționară, iar particulele se vor comporta ca solide elastice, atît timp cît forța compresivă nu depășește o anumită valoare critică.

Raza suprafeței de contact dintre două picături, a_2, este dată de relația:

$$a_2 = (k_1 + k_2)\frac{\pi^2 q_0}{4\beta} \tag{11.32}$$

unde

$$\beta = \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2}$$

r_1 și r_2 fiind razele celor două picături, iar

$$k_1 = \frac{1 - \nu_1^2}{\pi E_1} \qquad (11.33)$$

$$k_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{\pi E_2}$$

În relațiile 11.33 ν_1 și ν_2 reprezintă rapoartele Poisson, iar E_1 și E_2 sînt modulii de extensie ai elasticității. Pentru filmele solide insolubile, modulii de extensie și de compresie ai elasticității sînt în corelație directă. Forța de compresie maximă, q_0, este dată de:

$$q_0 = \frac{3P}{\pi a_2^2} \qquad (11.34)$$

unde P este forța compresivă, care în acest caz este F, așa cum este definită de rel. 11.30.

Toate picăturile într-o emulsie sînt înconjurate de filme de emulgator cu aceleași proprietăți reologice, astfel încît ecuația 11.32 devine:

$$a_2 = \left[\frac{3}{4}\frac{P}{E}(1 - \nu^2)\frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}\right]^{1/3} \qquad \text{f11.35)}$$

Forța compresivă exercitată de particulele floculate una asupra alteia va fi funcție de F/a_2, iar valoarea sa va varia în diferitele puncte de pe suprafața picăturilor, conform geometriei de împachetare a picăturilor în agregat.

Atunci cînd filmele adsorbite de emulgator prezintă vîscoelasticitate liniară, adică deformarea este proporțională cu tensiunea aplicată, complianța de fluaj a filmului de emulgator, la orice timp t după aplicarea forței F este dată de [103]:

$$J(t) = J_0 + \sum J_1[1 - \exp(-t/\tau_i)] + \frac{t}{\eta_N} \qquad (11.36)$$

în care J_0 este complianța elastică instantanee, termenul din mijloc al ecuației 11.36 este legat de complianța elastică de întîrziere, τ este timpul de întîrziere, iar t/η_N reprezintă complianța newtoniană, η_N fiind viscozitatea newtoniană. Astfel, imediat ce tensiunea depășește mărimea J_0, filmul adsorbit începe să se rupă. Dacă gradul de rupere este suficient, și aceasta depinde atît de F/a_2 cît și de t, moleculele de emulgator adsorbite se deplasează și picăturile sînt capabile de coalescență. Dacă filmul de emulgator adsorbit prezintă viscoelasticitate neliniară,

ecuația 11.36 este aplicabilă numai pentru un raport F/a_2 dat, însă există dificultăți la corelarea datelor pentru diferite rapoarte F/a_2.

În absența viscozității interfaciale filmul de emulgator adsorbit se va rupe cu cea mai mare ușurință atunci cînd acționează o forță compresivă F, iar viteza de coalescență a picăturilor se mărește. Mărimea F/a_2 nu rămîne, însă, constantă în timpul procesului de coalescență. În afară de cazul în care F și a_2 se schimbă în aceeași măsură, aceasta se modifică periodic, pe măsură ce particulele suferă coalescență și cresc astfel în mărime. Dacă filmul de emulgator adsorbit prezintă viscoelasticiticitate liniară, nici o variație a raportului F/a_2 nu va influența viteza de coalescență. Pe de altă parte, dacă există viscoelasticitate neliniară, viteza de coalescență crește [103].

Rolul aditivilor, definiți ca orice specie chimică care nu este emulgator, în emulsii nu este încă pe deplin elucidat. Aceștia pot funcționa prin formarea unui complex stoichiometric cu agentul de emulsionare sau prin modificarea împachetării moleculelor de emulgator la interfață, prin adsorbția competitivă, cu modificările corespunzătoare în caracteristicile filmului, cum ar fi proprietățile reologice superficiale.

Schulman și Cockbain [71] au observat o îmbunătățire a stabilității emulsiilor la care s-a adăugat alcool lauric, pe care au atribuit-o existenței unor complecși la interfața ulei/apă și unei creșteri a rigidității filmului și rezistenței sale la rupere. Conform mecanismului propus de aceștia, trebuie să existe numere egale de molecule de agent tensioactiv și de aditiv în filmul superficial.

Kung și Goddard [104, 105] au găsit că alcoolul lauric și dodecilsulfonatul de sodiu pot forma complecși 1/1 și 1/2. Totuși, aceste studii nu au fost efectuate la interfața ulei/apă ci la interfața aer/apă unde condițiile sînt diferite. La interfața ulei/apă apare interacțiunea dintre moleculele de hidrocarbură și cele de agent tensioactiv.

Studiind influența adaosului de acid lauric asupra stabilității unor emulsii nujol/apă și ulei de măsline/apă, stabilizate cu dodecilsulfonat de sodiu (DSS), Vold și Mital [106] au observat următoarele:

— la emulsia Nujol/apă stabilitatea crește cu adaosul de alcool lauric pînă la un procent de 56% raportat la DSS, după care rămîne constantă;

— stabilitatea emulsiei ulei de măsline-apă-DSS nu este afectată de adăugarea de acid lauric.

Calculele efectuate au condus la concluzia că îmbunătățirea stabilității emulsiei de Nujol poate fi atribuită adsorbției alcoolului lauric pe suprafața interfacială ulei/apă neocupată de DSS-ul adsorbit. Absența oricărui efect de stabilizare în cazul emulsiilor ulei de măsline/apă se poate datora solubilității mai mari a alcoolului lauric în faza ulei de măsline decît în Nujol.

Scanned with OKEN Scanner

Atunci cînd emulsiile ce conțin particule încărcate electric sînt supuse forfecării, se produce distorsiunea stratului dublu din jurul fiecărei globule (v. cap. 12 p. 164). În acest mod sînt afectate interacțiunea dintre ionii stratului dublu și sarcina electrică de pe suprafața particulei și aceasta conduce la o disipare de energie și o viscozitate mai mare.

În emulsiile concentrate, distanța dintre particule este mică, astfel încît straturile duble ale acestora se pot suprapune, iar viscozitatea crește datorită respingerii reciproce (al doilea efect electrovîscos). Întrucît este dificil de preparat emulsii de particule monodisperse, studiile referitoare la efectele electroviscoase pentru aceste sisteme sînt comparativ mai puține decît în cazul suspensiilor [108—109].

Van der Waarden [26] a efectuat o serie de încercări cu emulsii *U/A* în care mărimea medie a fazei disperse nu depășea 0,205 μ, în prezența unei cantități mari de emulgator (12%). La concentrații mai mari ale emulgatorului, rezultatele experimentale prezentate în tabelul 11.7 nu au prezentat o concordanță satisfăcătoare cu valorile η_r calculate cu relația Einstein:

$$\eta_{lr} = 1 + a\varphi \qquad (11.37)$$

Tabelul 11.7

Efecte electrovîscoase în emulsiile *U/A*

Cantitatea de emulgator în faza ulei (g/g)	φ	Mărimea particulei, μ	η_{rel}	a	$\Delta r, \mu$
0,05	0,0565 0,112 0,222 0,328	0,2050	1,71 1,40 2,12 3,52	2,6—2,7	0,0014—0,0028
0,10	0,0559 0,111 0,219 0,325	0,1038	1,21 1,51 2,56 5,64	3,0—3,1	0,0031—0,0037
0,17	0,0549 0,109 0,216 0,321	0,0586	1,25 1,68 3,94 22,15	3,4—3,5	0,0032—0,0035
0,35	0,531 0,106 0,210 0,313	0,0276	1,35 1,96 6,50 92,8	4,8—5,0	0,0033—0036

Testarea ecuației 12.67 (v. cap. 12) utilizabilă și în cazul emulsiilor a evidențiat discrepanțe și mai mari astfel încît se poate considera că distorsiunea stratului dublu din jurul particulelor nu este singura cauză. Emulgatorul puternic ionizat care a fost adsorbit pe suprafețele particulelor poate produce un cîmp electric puternic (10^5—10^6 V/cm). Aceasta determină legarea unui strat de molecule de apă, ceea ce are ca rezultat creșterea aparentă a razei particulei (cu mărimea Δr). După cum se vede din tabelul 11.7 creșterea este cuprinsă între 0,0014 și 0,0037 μ.

După Sherman [45] rezultatele lui Van der Waarden pot fi explicate în două moduri. Lipsa de concordanță cu ec. 11.37 poate fi pusă pe seama faptului că această ecuație nu este aplicabilă pentru mărimi de particule foarte mici (de ordinul celor utilizate în experimentele Van der Waarden). Pe de altă parte, deși în principiu emulsiile folosite au fost considerate monodisperse, mărimea acestora a variat între 0,0276 μ și 0,025 μ și în acest domeniu variații mici ale mărimii particulelor au un efect însemnat asupra viscozității.

Potențialul zeta al unor emulsii A/U se poate situa în jur de 100 mV așa încît este de așteptat un efect electrovîscos primar. Cu toate acestea, în unele emulsii ($\varphi = 0{,}03 - 0{,}33$) preparate cu emulgatori diferiți a fost semnalat un efect electrovîscos de numai 1% ceea ce a permis confirmarea faptului că în sistemele cu constantă dielectrică mică efectul electrovîscos este mic.

În general, în emulsiile A/U stratul electric dublu are o grosime de numai cîțiva microni, astfel încît efectul electrovîscos secundar este de așteptat în sistemele mai concentrate, dar, întrucît stratul este foarte difuz, creșterea viscozității datorită acestui efect este foarte mică[45].

Becher, Trifiletti și Machida [107] au investigat efectul electrolitului asupra emulsiilor U/A de uleiuri minerale și ulei de semințe de bumbac și au relatat că la concentrații foarte mici electrolitul are un efect nesemnificativ, dar că la o anume concentrație „de rupere" potențialul zeta scade exponențial cu concentrația pînă la valori apropiate de zero. Utilizînd un model de emulsie în care particulele pot fi considerate ca plăci plane (ceea ce este justificat, dat fiind mărimea particulelor) și efectuînd calcule DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) autorii de mai sus au ajuns la concluzia că interacțiunea dintre particule are ca rezultat o repulsie netă, care contribuie la împiedecarea floculării, dar nu și la eliminarea acesteia. Nu sînt prezentate, însă, informații asupra variației viscozității acestor emulsii, ci numai asupra stabilității lor.

Într-un studiu de dată mai recentă [110] este abordată problema adsorbției la interfața parafină/apă a unor polielectroliți și a proprietăților emulsiilor stabilizate de aceștia. În acest context, a fost măsurată tensiunea interfacială statică, în funcție de timp, concentrație și pH.

Scanned with OKEN Scanner

S-a observat că, în general, tensiunea interfacială scade cu creșterea *p*H-ului, dar există, totuși, diferențe marcante între polielectroliții studiați (acid polimetacrilic, PMA, poliacrilic, PAA și esterii parțiali ai acestora, PMA-pe și PAA-pe). În funcție de gradul de neutralizare α*, suprafața specifică a emulsiei ca funcție de cantitatea de polielectrolit, poate fi constantă, crește monoton sau trece printr-un maximum. Explicația acestui fapt ar putea fi căutată în fenomenele de rupere și coalescență în timpul emulsionării, în care șansa de supraviețuire a particulei nou formate este determinată de efectele Marangoni și stabilitatea împotriva coalescenței.

Polielectroliții cu o grupare metil în catena principală au o conformație compactă la *p*H mic, așa-numita conformație „*a*". În condițiile în care această conformație este prezentă în volumul de emulsie, emulsia stabilizată de acești electroliți prezintă o viscozitate excepțional de ridicată, cu condiția ca stratul de adsorbție să fie suficient de gros. Astfel, deși acidul polimetacrilic prezintă o conformație hiperspirală de tip „*a*", viscozitatea emulsiilor stabilizate cu acesta nu este ridicată, la valori α mici. Acest fapt a fost explicat de autori prin cantitatea mică de acid adsorbită, insuficientă pentru a induce o interacțiune particulă-particulă substanțială.

Rezultatele măsurătorilor vîscozimetrice au indicat că în cazul utilizării esterului metilic al acidului polimetacrilic, la valori mici ale α viscozitatea emulsiei este deosebit de mare, ceea ce sugerează existența unei interacțiuni între straturile adsorbite. Adăugarea de metanol reduce viscozitatea, dar nu a fost găsită, încă, o explicație satisfăcătoare a acestui fapt.

11.3. CURGEREA ȘI CINETICA AGREGĂRII GLOBULELOR

Pentru explicarea comportării nenewtoniene nu a fost avansată încă o teorie unanim acceptată sau măcar larg aplicabilă. Majoritatea teoriilor avansate se potrivesc bine în cazul unui număr limitat de date experimentale, obținute în general de autorii lor și mai puțin datelor obținute de alți cercetători. În cea mai mare parte aceste teorii se bazează pe cinetica procesului floculare-defloculare care are loc sub influența mișcării browniene și forfecării. Flocularea datorită mișcării browniene este cunoscută ca floculare pericinetică, cea datorată forfe-

* α este definit ca fracția din cantitatea echivalentă de NaOH necesară neutralizării complete a polielectrolitului în formă acidă.

Scanned with OKEN Scanner

cării este numită floculare ortocinetică. Probabilitatea (J_c) de coliziune datorită forfecării dintre particule, care conduce la floculare este dată de relația:

$$J_c = \frac{4}{3} N_i N_j (R_{ij})^3 \dot{\gamma} \tag{11.38}$$

unde N_i și N_j reprezintă numărul de particule de tip i și j pe cm^3;

R_{ij} — raza de coliziune a unei particule centrale i cu o particulă j;

$\dot{\gamma}$ — viteza de forfecare.

Probabilitatea (I) de coliziune datorită mișcării browniene între particulele de tip i și j este:

$$I = 4\pi D_{ij} R_{ij} N_i N_j \tag{11.39}$$

unde D_{ij} este constanta de difuzie reciprocă. Raportul dintre cele două probabilități de coliziune este:

$$\frac{J}{I} = \frac{(R_{ij})^2 \dot{\gamma}}{3\pi D_{ij}} \tag{11.40}$$

Dacă se notează cu r_i și r_j razele particulelor i și j,

$$R_{ij} = r_i + r_j \tag{11.41}$$

iar

$$D_{ij} = \frac{2\ kT}{3\pi \eta_0 R_{ij}} \tag{11.42}$$

unde:

k este constanta Boltzman;

T — temperatura absolută;

η_0 — viscozitatea fazei continue.

Cu relațiile (11.41; 11.42) raportul celor două probabilități devine:

$$\frac{J}{I} = \frac{\eta_0 (r_i + r_j) \dot{\gamma}}{2\ kT} \tag{11.43}$$

Raportul celor două probabilități de coliziune depinde în mare măsură de mărimea particulelor. La o viteză de forfecare de 1 s^{-1} raportul crește peste valoarea unitate atunci cînd una din particule are o rază mai mare de 0,5 μ. În dispersiile cu particule mai mari flocularea se datorește în principal forfecării. Influența exactă a forfecării asupra flocului nu este cunoscută și în majoritatea teoriilor curgerii nenewto-

Scanned with OKEN Scanner

niene se adoptă un factor de proporționalitate, bazat pe prezumția că particulele formează lanțuri lungi atunci cînd vin în contact. Dacă particulele sînt de formă sferică, influența forfecării este redată mai bine de o relație exponențială în $\dot{\gamma}$.

Pentru a reprezenta procesul de floculare pe întreaga emulsie se iau în considerare relațiile 11.38 și 11.39 care în mod normal ar trebui sumate. În relația generală, însă, este necesară introducerea unor termeni pentru defloculare și anume defloculare provocată de mișcarea browniană și cea provocată de forfecare (rel. 11.44). Deflocularea datorată forțelor browniene se datorește coliziunii dintre flocoanele de tip k, formate prin unirea prin coliziune a unor flocoane de tip i și j și flocoane de alte mărimi:

$$- N_k \Sigma 4 \pi D_{ij} R_{ik} N_i - N_k \Sigma \frac{4}{3} (R_{ik})^3 N_i \dot{\gamma}$$

Pentru definirea ruperii flocoanelor de către gradientul de viteză Van den Tempel [108] a introdus doi termeni:

$$\sum_{m=k+1}^{\infty} 2N_m (P_f \dot{\gamma}) - N_k (P_f \dot{\gamma})(k - 1)$$

unde P_f este un factor de proporționalitate introdus pentru considerarea efectului vitezei de forfecare. Pentru deducerea acestor termeni s-a considerat că particulele floculate formează lanțuri lungi, rigide, în care floconul de tip m conține $m - 1$ legături.

În condiții de echilibru, adică la viteză de modificare a numărului de flocoane de tip $\mathbf{k}$ egală cu zero se poate scrie [45]:

$$\frac{dN_{\mathbf{k}}}{dt} = 0 = \frac{2kT}{3\eta_0} \left[\sum_{i+j=\mathbf{k}} N_i N_j - 2 N_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{\infty} N_i \right] + \frac{2}{3} d_p \dot{\gamma} \sum_{i+j=\mathbf{k}} N_i N_j -$$

$$- 2N_{\mathbf{k}} \sum_{i=1} N_i + (P_f \dot{\gamma} \left[2 \sum_{m=\mathbf{k}+1} N_m - N_{\mathbf{k}} (\mathbf{k} - 1) \right] \qquad (11.44)$$

d_p fiind diametrul particulei.

Soluția acestei ecuații pentru numărul de particule primare, adică particulele care nu sînt asociate cu alte particule, se obține pentru $\mathbf{k} = 1$:

$$0 = \frac{2kT}{3\eta_0} (- 2N_1 N) + \frac{2}{3} \dot{\gamma} d_p^3 (- 2N_1 N) + 2(P_f \dot{\gamma})(N - N_1) \qquad (11.45)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde:

$$N = \sum_{k=1} N_k$$

Pentru particulele pereche:

$$\left(\frac{2kT}{3\eta_0} + \frac{2}{3}\dot{\gamma}d_p^3\right)(2NN_2 - N_1^2) = (P_f\dot{\gamma})(2N - 2N_1 - 3N_2) \quad (11.46)$$

În relațiile 11.45—11.46 N_1 reprezintă numărul de particule neasociate/cm³ de emulsie; N_2 — numărul de agregate ce conțin două particule. Valoarea termenului P_f din ec. 11.46 nu este cunoscută, dar aceasta poate fi obținută în principiu din relația între viscozitate și viteza de forfecare.

Dispersiile sau emulsiile care conțin particule floculate prezintă o viscozitate mai ridicată decît atunci cînd particulele sînt neasociate. Acest fapt se datorește imobilizării fluidului în interstițiile dintre particule în interiorul structurii floconului. La viteze mici de forfecare floconul se mișcă ca o singură entitate, avînd un volum mai mare decît volumul total al particulelor ce-l alcătuiesc. Fracția efectivă de volum (φ_a) a fazei dispersate este dată de expresia:

$$\varphi_a = \frac{4}{3}\pi r^3 [N_1 + f_s(N_0 - N_1)] \quad (11.47)$$

în care f_s este factorul de umflare (reprezintă o măsură a fluidului imobilizat) iar N_0 este numărul inițial de particule pe unitatea de volum. Dacă valoarea f_s este cunoscută, ecuația 11.47 permite calculul lui φ_a în funcție de N_0 și $\dot{\gamma}$. Pentru emulsii U/A concentrate, conținînd 10^{10} și 10^{11} particule/cm³, P_f a fost considerat 20, iar $f_s = 1{,}6$ pe domeniul vitezelor de forfecare 10^{-4}—10^2 s^{-1}, iar valorile φ_a obținute cu ecuația 11.47 au fost introduse în ecuația Mooney pentru calcularea relației viscozitate-viteză de forfecare:

$$\eta_r = \frac{\sqrt{1 + 0{,}5\varphi}}{1 - \varphi} \exp \frac{1{,}25\ \varphi}{1 - \varphi} \quad (11.48)$$

În relația 11.48 η_r este viscozitatea relativă (raportul viscozității emulsiei la viscozitatea fazei continue, apa) atunci cînd sistemul este complet defloculat, iar φ este înlocuit cu φ_a. În figura 11.15 sînt reprezentate două curbe logaritmice pentru datele de viscozitate calculate la două valori N_0 [108].

Au fost observate o serie de discrepanțe între datele experimentale și cele calculate în domeniul vitezelor de forfecare mici, fapt care a fost

Scanned with OKEN Scanner

explicat prin mărimea mai mare a agregatelor decît cea presupusă la deducerea relației de calcul. După Sherman [45] rezultatele obținute ar mai putea fi explicate și pe baza altor considerente. Astfel, f_s nu poate fi considerat ca fiind complet independent de viteza de forfecare. Flocoanele formate în emulsia staționară se vor rupe treptat, pe măsura creșterii vitezei de forfecare și, în consecință, volumul de fluid imobilizat și deci, f_s, se micșorează. Un semn de întrebare este ridicat, de asemenea, de valabilitatea relației 11.48 pe un domeniu de viteze de forfecare mai larg.

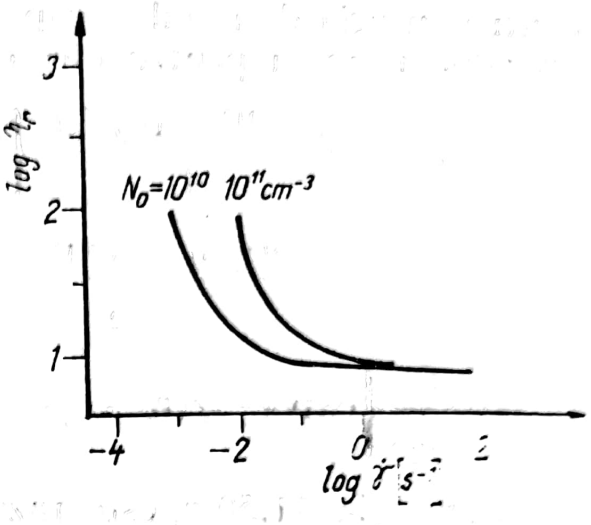


Fig. 11.15. Curbele logaritmice viscozitate relativă — viteză de forfecare ale unei emulsii U/A ($\varphi = 0{,}50$, $P_f = 20$, $f = 1{,}60$) calculate cu relația 11.47.

Interacțiunea dintre globule după floculare poate fi explicată pe baza teoriei DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) care ia în considerare forțele de atracție și repulsie dintre particule.

Atît în suspensii cît și în emulsii forțele de repulsie sînt, de obicei, de origine electrostatică, mărimea lor fiind funcție de sarcina electrică, concentrația electrolitului, mărimea particulei și distanța dintre particule (H_0). Atunci cînd particulele sferice, de diametru d_p, sînt dispersate într-un mediu polar (de exemplu o emulsie U/A), energia de repulsie V_R poate fi dedusă prin considerarea interacțiunii dintre două sfere. În cazul în care grosimea stratului dublu electric difuz ($1/\chi$) din jurul particulelor este cu mult mai mică decît diametrul particulei, d_p, astfel încît $\chi d_p/2 > 300$ forța de repulsie se calculează cu relația:

$$V_R = \frac{\varepsilon_p d_p \Psi_p^2}{4} \{\ln[1 + \exp(-\chi H_0)]\} \qquad (11.49)$$

în care: ε_d este constanta dielectrică a fazei continue;
— Ψ_p — potențialul de suprafață;
— X — inversul grosimii stratului dublu electric difuz.

Dacă particulele sînt dispersate într-un mediu nepolar (emulsie apă/ulei de parafină, de exemplu), stratul dublu difuz are o grosime de cîțiva microni. În acest caz nu mai este posibilă considerarea interacțiunii între două sfere izolate, deoarece energia de repulsie descrește mai lent cu creșterea distanței dintre particule, H_0. În acest caz expresia

Scanned with OKEN Scanner

pentru energia de repulsie capătă o formă mai complicată, deoarece se introduc termeni pentru efectele de interacțiune dintre particule:

$$V_R = \frac{\varepsilon_d d_p^2 \Psi_p^2 \exp(\chi d_p)}{4} \left\{ 8{,}88 \frac{1{,}3\chi r_h + 1}{\chi^3 r_h^3} \exp(-1{,}3\chi r_h) + \right.$$

$$+ \frac{\exp(\chi q_2) - \exp(-\chi q_2)}{q_2} + \frac{\exp[-\chi(r_h - q_2)]}{r_h - q_2} -$$

$$\left. - \frac{6}{x r_h q_2} \left\{ \exp[-\chi(r_h + q_2)] - \exp\left[-\chi \sqrt{r_h^2 + q_2^2 - \frac{5}{3} r_h q_2} \right] \right\} \right\} \quad (11.50)$$

În relația 11.50 r_h este raza unei sfere ipotetice pe care sînt situate 12 particule într-o vecinătate apropiată cu o particulă centrală de referință, q_2 este distanța medie de la centrul sferei la care poate fi găsită oricare din cele douăsprezece particule. Limitele acestei distanțe sînt 0, respectiv $(r_h - d_p)$, unde:

$$r_h = \frac{0{,}905\, d_p}{\varphi^{1/3}}$$

Valoarea V_R calculată cu relația 11.50 este mult mai mică decît cea calculată cu relația 11.49, diferența dintre acestea fiind funcție de grosimea stratului dublu. De fapt, pentru majoritatea mediilor continui nepolare, V_R poate fi considerat ca fiind egal cu zero, fără riscul unor erori prea mari.

Energia de atracție, V_A, acționează pe distanțe mai mici decît energia de repulsie și nu este afectată de natura fazei continui. Pentru particule de formă sferică, de diametru d_p, se calculează cu relația:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{d_p^2}{(d_p + H_0)^2 - d_p^2} + \frac{d_p^2}{(d_p + H_0)^2} + \right.$$

$$\left. + 2 \ln\left[1 - \frac{d_p^2}{(d_p + H_0)^2} \right] \right\} \quad (11.51)$$

în care A este constanta London-van der Waals. Pentru $H_0 \ll d_p$,

$$V_A = -\frac{A d_p}{24 H_0} \quad (11.52)$$

Dacă H_0 este mai mic de 160 Å, potențialul de atracție este redus în timp (efecte de retardare) și V_A poate fi calculată cu relațiile propuse de Schenckel și Kitchener [113]:

Scanned with OKEN Scanner

— pentru cazul în care $H_0 > 15$ mm:

$$V_A \approx -\frac{A\ d\not{p}}{2\pi}\ \frac{2{,}45}{120\ H_0} - \frac{\lambda^2}{1045\ H_0^3} + \frac{\lambda^3}{4{,}62 \times 10^4 H_0^4} \qquad (11.53)$$

iar pentru $H_0 < 15$ nm:

$$V_A \approx -\frac{A d\not{p}}{24\ H_0}\left(\frac{\lambda}{\lambda + 3{,}54\ \pi H_0}\right) \qquad (11.54)$$

în care λ este lungimea de undă intrinsecă a oscilațiilor electronice ale atomilor, luată de obicei egală cu 10^{-5}. Constanta de interacțiune A este dată de relația:

$$A = (A_{U-U}^{1/2} - A_{U-U}^{1/2})^2 \qquad (11.55)$$

unde A_{U-U} și A_{A-A} reprezintă constantele de interacțiune ulei-ulei, respectiv apă-apă. Valorile calculate ale acestor constante conduc la valori ale lui A de ordinul 1×10^{-13} erg [39]. Majoritatea emulsiilor sînt stabilizate prin încorporarea unui material tensioactiv care este adsorbit la suprafața particulelor formînd un film protector. Dacă grosimea acestui film crește peste cîțiva angströmi valoarea V_A scade.

Energia potențială netă de interacțiune (V) dintre particule este egală cu suma $V_A + V_R$:

$$V = V_R + V_A$$

Această energie poate fi reprezentată ca funcție de H (fig. 11.16). Toate curbele V—H_0 prezintă un maximum (V_{max}) la o anumită distanță între particule. Dacă particulele se apropie mai mult decît această valoare critică H_0, trebuie să fie depășită bariera de energie potențială V_{max}. Dacă V_{max} nu depășește kT unele dintre particule sînt capabile să treacă peste această barieră; la valori mai mari de 20—25 kT aceasta nu mai este posibil. Pentru emulsiile U/A (fig. 11.16) valorile V_{max} sînt cu mult mai mari decît pentru emulsiile A/U (fig. 11.17), ceea ce dealtfel era de așteptat conform ecuațiilor 11.49 și 11.50. În plus, în primul caz, V scade mai rapid cu creșterea H_0.

Deoarece V_{max} este foarte mare pentru emulsiile U/A, particulele nu pot depăși această barieră de potențial și floculează la o distanță de separare corespunzătoare maximum-ului secundar în curba V—H_0 (aprox. 60—80 Å).

Deși particulele sînt menținute alături de către forțe de atracție în acest punct atracția este relativ slabă. Dacă particulele sînt capabile de a trece peste maximul (pikul) curbei în domeniul minimului primar,

Scanned with OKEN Scanner

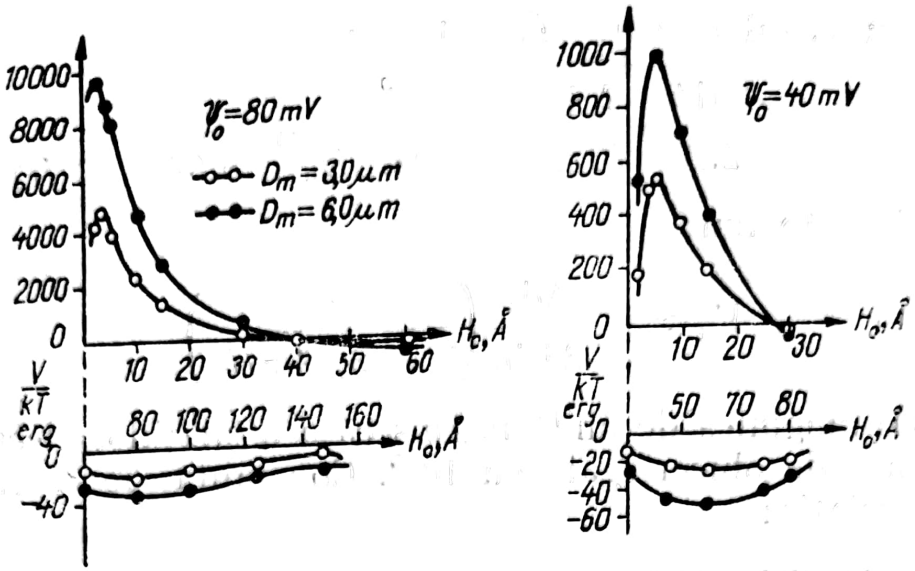


Fig. 11.16. Curbele energiei potențiale pentru o emulsie U/A stabilizată cu un emulgator neionic conținînd aproximativ 0,5% (în greutate) săpun.

unde ar fi separate numai prin cîțiva angströmi, forțele de atracție ar fi cu mult mai puternice.

Întrucît pentru emulsiile A/U V_{max} are de obicei valori mici (de numai cîțiva kT), particulele pot depăși maximul (pikul) curbelor. În cazul în care aceste particule nu sînt înconjurate de un strat adsorbit de emulgator aceasta se întîmplă, și particulele pot coagula rapid, dată fiind distanța mică ce le separă. De obicei, însă, particulele sînt înconjurate de stratul de emulgator adsorbit, astfel încît nu se pot apropia decît la o distanță de cel mult două ori mai mare decît stratul adsorbit. În fig. 11.17 această distanță minimă corespunde la 35—40 Å, astfel încît forțele de atracție dintre particule nu sînt mari (deși sînt, totuși, ceva mai mari decît pentru particulele de mărime corespunzătoare în emulsiile U/A, care floculează în domeniul minimului secundar). Emulsiile ce conțin o fază continuă nepolară nu prezintă un minim secundar al curbelor V—H_0.

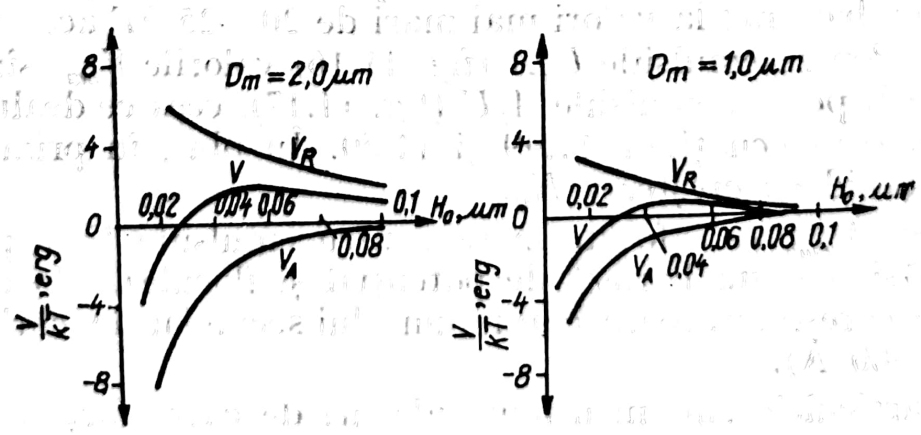


Fig. 11.17. Curbele energiei potențiale pentru o emulsie A/U stabilizată cu emulgator neionic.

Scanned with OKEN Scanner

În aplicarea teoriei *DLVO* apar, însă, și o serie de dificultăți legate, în primul rînd, de estimarea corectă a valorii Ψ_p, valoare care se calculează din potențialul zeta, obținut din măsurători de mobilitate electroforetică a particulelor într-un cîmp electric. La concentrații mici ale ionilor, Ψ_p și potențialul zeta sînt similare, dar atunci cînd există concentrații ridicate ale ionilor, valorile Ψ_p și ξ sînt net diferite, valoarea Ψ_p fiind chiar de două ori mai mare decît cea a lui ξ. O altă dificultate este legată de valoarea A utilizată la aplicarea ecuațiilor 11.52—11.54, întrucît aspectul curbelor $V—H_0$ este în mare măsură afectat de valoarea A utilizată. Deși din punct de vedere calitativ este posibilă o apreciere a proprietăților reologice pe baza curbelor $V—H_0$, o relație cantitativă nu a fost încă dedusă.

O explicație a floculării, pe altă bază decît cea a teoriei *DLVO* a fost avansată de Shotton și Davies [114, 115]. Aceștia au observat că la creșterea concentrației lauratului de potasiu, gradul de floculare descrește, în timp ce conform teoriei *DLVO* ar trebuie să crească, datorită unei reduceri a V_R.

În consecință, autorii sus citați au propus un mecanism intraparticular, care implică forțe de suprafață de mică distanță și anume „legături hidrofobice" datorate formării structurilor lamelare, multistratificate, la interfața ulei/apă. Verificarea experimentală a acestei supoziții nu a fost încă efectuată, deși unii autori [113] au observat stratificări de pînă la 4 straturi în filmele libere de emulgatori anionici.

Particulele dispersate într-un mediu lichid au tendința de a se agrega, formînd lanțuri de particule menținute prin forțe de atracție cum ar fi cele de tip Van der Waals. Pentru explicarea rolului interacțiunii particulelor în reologia sistemelor disperse, Papenhuijzen [113] a propus un model de tip „rețea", în care particulele sînt aranjate în lanțuri. În timpul deformării aceste lanțuri sînt tensionate ceea ce are ca rezultat ruperea legăturilor între particule. În procesul de rupere a legăturii, și în special în procesele care urmează acestuia, o problemă importantă este dacă trebuie luată în considerare mișcarea unei unități reologice (care poate fi o singură particulă sau un agregat de particule).

Astfel, analizînd comparativ o emulsie A/U și o dispersie de cristali de grăsime în ulei de parafină, Papenhuijzen a găsit că în timp ce comportarea reologică a emulsiei poate fi caracterizată prin mișcarea unei particule singulare, pentru descrierea comportării dispersiei este necesar să se ia în considerare deplasarea colectivă a unor agregate de particule. Dacă în cazul dispersiilor de grăsime, mărimea forțelor ce acționează în rețea a fost explicată în termeni de interacțiuni Van der Waals, la emulsii aceste forțe determină comportarea numai la viteze de forfecare suficient de mici. La viteze de forfecare mai ridicate trebuie luate în considerare și interacțiunile de natură hidrodinamică.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. IALINA I. *Emulsiile și aplicațiile lor tehnice*, Editura tehnică, București, 1961.
2. FICA C. *Emulsii și suspensii farmaceutice*. Editura medicală, București 1973.
3. CARLESS E., NIXON J.R., J. Pharm. Pharmacol., 12, 348, 1960.
4. TREUB J.P., J. Chem. Phys., 16, 107, 1918.
5. NORRIS M.B., MC BAIN J.W., J. Chem. Soc., 1362, 1922.
6. KING A., MUKERJEE L.N., J. Soc. Chem. Ind., 57, 431, 1938
7. VIALLARD A. Chem. Eng. Sci., 14, 183, 1961.
8. GALLILY I., SCHMIDT G.M.J., BERNSTEIN E. Chem. Eng. Sci., 22, 35, 1967.
9. NEUSTADTER E.L., WHITTINGHAM K.P., GRIST D.M. *Proceedings of the International Conference on Colloid and Surface Science*. Ed. Wolfram E., I, 331, Akadémiai Kiado Budapest, 1975.
10. MUKHIN L., SHALYT S., OGNYEVA L., FEDOROVA E., KAZAKOVA I. Idem. p. 339.
11. FRIBERG S., MANDELL L., LARSSON M. Journal Colloid Interface Sci., 29(1), 155, 1969.
12. BOWOTT J.E., SCHULMAN J.H., Z. Electrochem., 59, 283, 1953.
13. SCHULMAN J.H., MONTAGNE J.B., ANN N.Y. Acad. Sci., 92, 366, 1961.
14. OKAZAWA T., BRON J., J. Colloid Interface Sci., 69, 1, 86, 1979.
15. GRIFFIN W.C., J. Soc. Cosmetic., 1, 311, 1949.
16. SHINODA K., SAITO H., J. Colloid Interfac. Sci., 30, 258, 1969.
17. SHINODA K., SAITO H., J. Colloid Interface Sci., 26, 70, 1968.
18. NAKAGAWA T., TORI K., Kolloid Z., 168, 132, 1960.
19. SAITO H., SHINODA K., J. Colloid Interface Sci., 24, 10, 1967.
20. SHINODA K., J. Colloid Interface Sci., 24, 4, 1967.
21. SHINODA K., TAKEDA H., J. Colloid Interface Sci., 32, 642, 1970.
22. SAITO H., SHINODA K., J. Colloid Interface Sci., 32, 647, 1970.
23. BOND W.N., NEWTON D.A., Phil. Mag, 5, 794, 1928.
24. SHERMAN P., J. Soc. Chem. Ind., London, 69, S70, 1950.
25. NAWAB M.A., MASON S.G. Trans. Faraday Soc., 54, 1712, 1958.
26. WAN DER WAARDEN M., Colloid Sci., 9, 215, 1954.
27. SAUNDERS F.L., J. Colloid Sci., 16, 13, 1961.
28. HATSCHEK E., KOLLOID Z., 8, 34, 1911.
29. SIBREE J.O. Trans Faraday Soc., 26, 26, 1930.
30. SIBREE J.O. Trans Faraday Soc., 27, 161, 1931.
31. MOONEY M., J. Colloid Sci., 6, 162, 1951.
32. MARON S.H., MADOW B.P., J. Colloid Sci., 6, 590, 1951.
33. MARON S.H., MADOW B.P., KRIEGER I.M., Colloid Sci., 6, 584, 1951.
34. MARON S.H., MADOW B.P., J. Colloid Sci., 8, 130, 1953.
35. RICHARDSON E.G., Kolloid Z., 65, 32, 1933.
36. BROUGHTON J., SQUIRES L., J. Phys. Chem., 42, 253, 1938.
37. GOODEVE C.F. Trans Faraday Soc., 35, 342, 1939.
38. SRIVASTAVA S.N. Theologica Acta, 2, 3, 210, 1962.
39. THURSTON G.B., DAVIS S.S., J. Colloid Interface Sci., 69, 2, 199, 1979.
40. VAN OLPHEN H. Clays Clay Minerals, 4, 204, 1954.
41. MANNHEIMER R.J., J. Colloid Interface Sci., 40, 3, 370, 1972.
42. LISSANT K.J., J. Soc. Chem., 21, 141, 1970.
43. LISSANT K.J., J. Colloid Interface Sci., 22, 462, 1966.
44. LISSANT K.J., MAYHAN K.G., J. Colloid Interface Sci., 42, 1, 201, 1973.
45. SHERMAN P. *Industrial Rheology*. Academic Press, Londra, 1970.

Scanned with OKEN Scanner

12

REOLOGIA SUSPENSIILOR

Suspensiile solid-lichid sînt întîlnite în aproape toate domeniile existenței umane. Începînd cu turnarea prefabricatelor în construcții și terminînd cu sistemele biologice, se pot enumera o gamă largă de utilizări, actuale și potențiale.

Aplicațiile inginerești ale suspensiilor prezintă interes pentru industria petrolieră, industria de construcții, industria lacurilor și vopselelor. În industria chimică, suspensiile solid-lichid și-au găsit utilizare în diferite domenii dintre care se pot cita [1, 2]:

— reactoarele în strat fluidizat pentru reducerea minereurilor de uraniu;

— prepararea pastelor de pigmenți și cernelurilor;

— obținerea benzinelor sintetice prin procedeul Fischer-Tropsch;

— reactoarele nucleare cu jet de suspensie pentru sinteza etilenglicolului și a hidratului de hidrazină;

— polimerizările în suspensie;

— obținerea antibioticelor prin biosinteză.

Proiectarea oricărei instalații în care se lucrează cu suspensii necesită cunoașterea proprietăților de curgere ale acestora. Acest fapt explică interesul acordat studiilor de reologia suspensiilor, concretizat în numărul mare de lucrări publicate ce abordează acest domeniu [3—74].

12.1. DEFINIREA SUSPENSIILOR. PROPRIETĂȚI

Suspensiile reprezintă un caz particular al sistemului de două faze numit „dispersie" și anume cazul în care faza continuă este un lichid (care poate fi newtonian sau nenewtonian), iar faza dispersată este alcătuită din particule solide [74].

Scanned with OKEN Scanner

În principiu, datorită absenței tensiunii superficiale, subdiviziunii și distorsiunii, suspensiile solid-lichid reprezintă sisteme mai simple decît sistemele gaz-lichid sau lichid-lichid. Totuși, în practică, apar complicații, datorită unui număr mare de variabile ce trebuie luate în considerare în vederea alcătuirii modelului de curgere și a stabilirii unei descrieri cantitative cît mai exacte.

Proprietățile suspensiilor omogene de solide în lichide sînt, în unele cazuri, simple funcții de proprietățile materialelor pure și concentrația acestora. Aceste proprietăți sînt menționate ca proprietăți fizice intrinsece.

Alte proprietăți sînt funcții de mărimea particulei, forma acestora, concentrație, și, pe măsura scăderii mărimii particulelor către dimensiuni coloidale, de forțele de interacțiune fizico-chimice. De asemenea, aceste proprietăți mai depind și de prezența sau absența electroliților, de gradientul de viteză, și sînt menționate ca proprietăți fizice extrinsece.

12.1.1. PROPRIETĂȚI FIZICE INTRINSECE

Densitatea. Densitatea unei suspensii este egală cu suma produselor densităților componenților puri și fracția de volum a acestora.

Capacitatea calorică a unei suspensii este dată de suma produselor capacităților calorice ale componentului pur, exprimate pe unitatea de greutate și fracția în greutate a acelui component, toate valorile fiind considerate la temperatura medie a suspensiei.

Conductivitatea termică. Pentru exprimarea conductivității termice a suspensiei se poate folosi ecuația Maxwell pentru conductivitatea electrică a mediilor discontinui:

$$k_s = k_l \left[\frac{2k_l + k_p - 2\varphi(k_l - k_p)}{2k_l + k_p + \varphi(k_l - k_p)} \right] \qquad (12.1)$$

în care: k_s este conductivitatea termică a suspensiei;
k_l — conductivitatea termică a mediului de suspendare;
k_p — conductivitatea termică a particulei;
φ — concentrația volumică, exprimată ca fracția de volum a solidului.

Datele experimentale concordă cu ecuația în limita unei erori de 5%, la o fracție de volum $\varphi = 0{,}1$; pentru o fracție de volum $\varphi = 0{,}3$ datele experimentale sînt cu aproximativ 30% mai mici.

Scanned with OKEN Scanner

Pornind de la ecuația de mai sus, Bruggeman a propus următoarea relație:

$$\left(\frac{k_s}{k_l}\right)^{\frac{1}{x+1}} = \frac{k_p - k_s}{(1-\varphi)(k_p - k_l)} \tag{12.2}$$

în care x este o constantă adimensională, ce ține seama de raportul celor două axe ale particulei (axa mare/axa mică). Valorile constantei adimensionale x sînt cuprinse între 2,0 și 3,1.

Viteza de sedimentare a particulei. Particulele sferice singulare se depun cu o viteză dată de legea lui Stockes:

$$u_0 = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho_l)}{18\,\eta_l} \tag{12.3}$$

cu condiția ca numărul Reynolds al particulei să fie mai mic decît 1 ($D_p u_0 \rho_l / \eta_l < 1$). În rel. 12.3, u_0 este viteza de sedimentare a particulei; g accelerația gravitațională; D_p — diametrul particulei; ρ_p și ρ_l reprezintă densitățile particulei solide, respectiv a lichidului iar η_l este viscozitatea lichidului de suspendare.

Prezența altor particule descreşte viteza de depunere datorită interferenței hidrodinamice între particule, cît și deplasării fluidului pe măsură ce particulele se depun. În primă aproximație descreşterea vitezei de sedimentare este funcție numai de fracția de volum a solidelor, cu condiția ca mărimea particulei să fie suficient de mare pentru a minimaliza forțele de natură coloidală. Matematic aceasta se exprimă prin:

$$\frac{u_s}{u_0} - f(\varphi) \leqslant 1 \tag{12.4}$$

Pentru domeniul $1 < u_s/u_0 < 0{,}08$, corelația stabilită de Thomas [38] are forma:

$$\ln \frac{u_s}{u_0} = -5{,}9\varphi. \tag{12.5}$$

12.1.2. PROPRIETĂȚI FIZICE EXTRINSECE

Reducerea uneia sau a mai multor dimensiuni ale particulelor la mai puțin de 5 pînă la 10 microni are ca rezultat creşterea relativă a importanței forțelor fizico-chimice responsabile de comportarea distinctivă a materialelor coloidale.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o suspensie floculată particulele se adună sub forma unor ciorchini neregulaţi, în care mai poate fi recunoscută forma particulelor iniţiale. În aceste condiţii, adăugarea de cantităţi mici de electrolit sau variaţia vitezei de deformare pot afecta în mod marcant acele proprietăţi ca viscozitatea şi viteza de sedimentare, care sînt influenţate de structura precipitatului floconos.

Adsorbţia ionilor la interfaţa solid-lichid este deseori interpretată cu ajutorul unui potenţial electrocinetic caracteristic. Diferenţa de potenţial care apare în vecinătatea interfeţei se datoreşte tendinţelor inegale ale ionilor de a fi distribuiţi între solid şi faza lichidă.

Mărimea relativă a forţei repulsive, datorată acestei diferenţe de potenţial şi a forţei de atracţie, datorată forţelor Van der Waals, determină existenţa fie a unei atracţii, fie a unei repulsii între particule. Deoarece forţele atractive îşi au originea în interiorul materialului se poate face prea puţin pentru a le modifica. Forţele repulsive sînt dependente de cantitatea şi natura electrolitului din suspensie şi schimbările acestor variabile conduc la modificări importante ale proprietăţilor fizice ale suspensiei.

Astfel, o suspensie stabilă, defloculată, poate să se floculeze la adăugarea unui electrolit, să se defloculeze la adăugare ulterioară de electrolit şi să devină din nou floculată, pe măsura creşterii concentraţiei electrolitului peste limita necesară comprimării stratului de ioni adsorbiţi. Întrucît suspensiile îşi etalează proprietăţile nenewtoniene atunci cînd sînt în stare floculată, condiţiile de floculare prezintă un interes deosebit şi vor fi discutate ulterior.

12.2. CARACTERISTICILE REOLOGICE ALE SUSPENSIILOR

Calcularea viscozităţii efective a unei suspensii este o problemă ştiinţifică ce rămîne încă în actualitate. În ultimii ani a devenit evident faptul că majoritatea fenomenelor complexe legate de curgerea suspensiilor nu pot fi explicate folosind abordarea newtoniană clasică, a unui fluid cu viscozitate efectivă, şi că suspensiile trebuie privite ca fluide nenewtoniene, a căror comportare reologică este influenţată de un mare număr de variabile.

Întrucît suspensia este un sistem bifazic, proprietăţile reologice ale acesteia depind de natura şi proprietăţile fazei continui şi a celei dispersate, mărimea şi forma particulelor fazei disperse, prezenţa unor aditivi (electroliţi, agenţi tensioactivi) şi de condiţiile hidrodinamice.

Scanned with OKEN Scanner

Faza continuă poate fi un fluid newtonian sau nenewtonian, a cărui viscozitate este în corelaţie directă cu viscozitatea suspensiei. De asemenea, constituţia chimică a fazei continue, polaritatea şi *p*H-ul acesteia influenţează viscozitatea suspensiei prin efectul pe care îl exercită asupra interacţiunii dintre particulele solide.

Concentraţia volumică a fazei disperse este un parametru de importanţă majoră şi multă vreme a fost considerată drept unica variabilă care influenţează proprietăţile reologice observabile ale suspensiei. Studiile experimentale au demonstrat, însă, faptul că forma particulelor, mărimea acestora şi distribuţia mărimii într-o suspensie dată au un efect marcant asupra viscozităţii suspensiei. Analiza lucrărilor publicate în literatură evidenţiază abordări particulare, referitoare la suspensii diluate, concentrate, de particule sferice, sau de altă formă decît cea sferică [21, 38, 75—81].

Particulele solide ale fazei disperse, cum ar fi cristalii de pigmenţi anorganici sau sferele mici de sticlă pot fi considerate drept corpuri rigide, în timp ce sferele de polimeri preparaţi prin polimerizare în suspensie sau în emulsie suferă deformări vîscoelastice.

Pentru calculul viscozităţii unei suspensii de particule sferice Einstein a propus o ecuaţie de forma:

$$\eta_s = \eta_l(1 + a\varphi) \tag{12.6}$$

valabilă pentru cazurile în care fracţia volumică, φ, definită ca

$$\varphi = \frac{\text{volumul ocupat de particule}}{\text{volumul total al suspensiei}}$$

satisface condiţia $\varphi \ll 1$. La deducerea acestei ecuaţii s-a presupus că particulele sînt sfere rigide, suficient de depărtate unele de altele (φ mic) pentru a fi considerate independente, interacţiunea lor poate fi neglijată, iar curgerea în jurul acestor particule este descrisă de legea lui Stockes. De asemenea, s-a admis că particulele sînt uniforme, iar densitatea lor este egală cu cea a mediului de dispersie (prin urmare particulele nu se depun).

În cazul în care concentraţiile sînt mici ($\varphi < 0{,}3$), dacă mediul de dispersie este newtonian, comportarea reologică a suspensiei este newtoniană. La creşterea concentraţiei, însă, particulele se apropie unele de altele şi apar interacţiuni care modifică proprietăţile de curgere. În acest caz, ecuaţia Einstein şi alte ecuaţii bazate pe aceleaşi prezumţii simplificatoare nu mai sînt aplicabile. Faptul că asupra particulelor aflate în suspensie acţionează şi alte forţe decît cele hidrodinamice este în prezent unanim acceptat. Aceste forţe sînt considerate de teoria *DLVO* (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeck) a stabilităţii coloidale şi

Scanned with OKEN Scanner

includ forțele browniene, forțele Van der Waals și forțele electrice ce apar datorită încărcării electrice a particulelor.

Forțele browniene rezultă în urma ciocnirilor dezordonate dintre particulele solide și moleculele fluidului de suspendare, datorită agitației termice și fluctuează pe un interval de timp foarte scurt. Aceasta permite considerarea unui timp mediu și înlocuirea acestor forțe printr-un proces de difuzie, descris de o relație de forma:

$$D = kT/R_w \tag{12.7}$$

în care: k este constanta Boltzmann;
T — temperatura absolută;
R_w — coeficient de rezistență.

Coeficientul R_w corelează mișcarea particulei (translație sau rotație) cu forța netă ce acționează asupra ei. Coeficientul de rezistență crește pe măsură ce particula devine mai mică (D_p descrește) și deci, particulele mari sînt mai puțin afectate de forțele browniene decît cele mici.

Acțiunea forțelor electrovîcsoase poate fi mai bine înțeleasă cu ajutorul reprezentării schematice din fig. 12.1 [82].

Particula încărcată electric este înconjurată de către un nor de ioni ale căror sarcini sînt predominant de semn opus celui al sarcinii particulei. Norul constă dintr-un strat imobil, interior (cunoscut sub

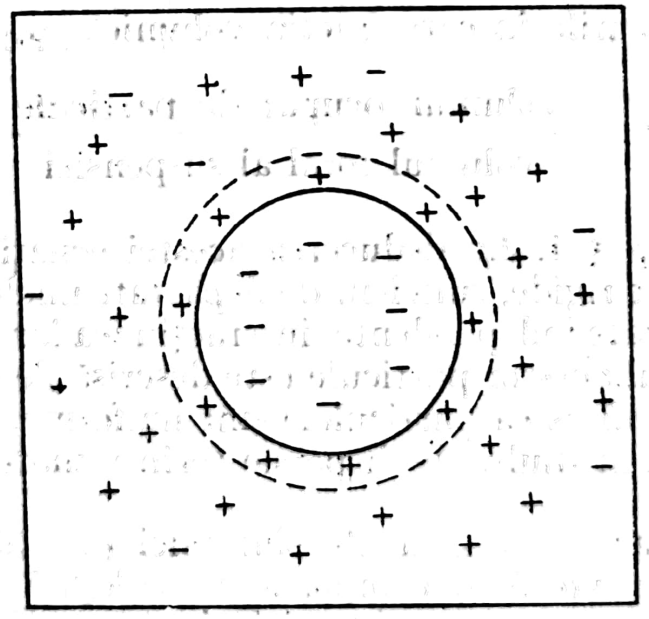


Fig. 12.1. Reprezentarea unei particule încărcate în suspensie. Particula încărcată negativ atrage ionii pozitivi din fluid, care formează un strat Stern adiacent suprafeței particulei (reprezentat prin sarcinile pozitive aflate în interiorul cercului punctat) și un strat Gouy exterior stratului Stern.

Scanned with OKEN Scanner

numele de stratul Stern) și un strat difuz exterior, denumit stratul Gouy sau Debye-Hückel. Sarcina particulei și sarcinile opuse din imediata vecinătate alcătuiesc un strat dublu de încărcare, care poate depozita energie la fel ca un condensator. În același timp, sarcinile norului de ioni ecranează sarcina particulei și reduce, astfel, forțele de repulsie dintre particule. Parametrii asociați efectelor electrovîscoase sînt **k** (lungimea Debye) care măsoară grosimea norului și potențialul sau densitatea sarcinii pe suprafața particulei. Valorile acestor parametri sînt determinate din măsurători de electroforeză obișnuite.

Prin agregarea particulelor se obțin particule de altă formă, ceea ce are ca urmare firească modificarea viscozității suspensiei. Dacă particulele sînt separate, este important de știut dacă sînt toate de aceeași mărime (suspensie nonodispersă), sau de mărimi diferite (suspensie polidispersă).

În cazul suspensiilor polidisperse, fracția de volum φ nu mai poate fi considerată ca atare și este înlocuită printr-o funcție de distribuție $\varphi(t)$. Această funcție este astfel definită încît $\varphi(r)\mathrm{d}r$ reprezintă fracția de volum a particulelor a căror rază este cuprinsă între r și $r + \mathrm{d}r$ și satisface condiția de normalizare:

$$\int_0^\infty \varphi(r)\,\mathrm{d}r = \varphi \tag{12.8}$$

Dacă suspensia este formată dintr-un număr finit de specii, cu raza $r_i (i = 1, 2, \ldots)$, fracția de volum φ_i a speciei poate fi folosită în loc de $\varphi(r)$; normalizarea devine în acest caz $\Sigma\varphi_i = \varphi$.

Viscozitatea aparentă a suspensiilor de particule coagulante depinde de viteza de forfecare. Comportarea reologică a acestor suspensii devine nenewtoniană atunci cînd concentrația depășește o anumită limită. În general, cu creșterea vitezei de forfecare, viscozitatea descrește și apare curgerea pseudoplastică. Cu creșterea în continuare a concentrației, curgerea trece în domeniul plastic. Suspensiile concentrate prezintă tixotropie, iar în cazul în care curgerea este oprită brusc, fluxul se comportă elastic. Creșterea concentrației poate avea ca efect aranjarea particulelor sub forma unei rețele, sistemul devine gel și apare o elasticitate marcantă.

Suspensiile de particule cu densitate mare dispersate în lichid sînt sisteme instabile, care lăsate să stea sedimentează. Prin sedimentare particulele solide interacționează. Cele cu tendință de coagulare aderă unele la altele imediat ce iau contact, înglobînd în interstițiile lor o mare cantitate de lichid. La aplicarea tensiunii, particulele se separă unele de altele sau își schimbă starea de coagulare, ceea ce conduce la comportare plastică, tixotropă și elastică.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, particulele fără tendințe de coagulare sînt separate unele de altele și la sedimentare nu lasă spații între ele, împachetarea fiind foarte strînsă. În această situație, particulele nu au libertate de mișcare și pentru deformare este nevoie de o energie considerabilă. Pentru ca un astfel de sistem să curgă este necesar să se desfacă împachetarea și să se creeze interstiții. În acest caz volumul aparent al sistemului crește, fenomen cunoscut sub numele de dilatanță.

Tipul de curgere impus suspensiei poate, de asemenea, afecta proprietățile reologice ale acesteia deoarece este greu de presupus că particulele în suspensie sînt distribuite izotropic. În acest sens efectul formei particulei este important. În general, particulele lungi și particulele plate prezintă o anizotropie marcantă, ceea ce, evident, influențează curgerea. De altfel, faptul că unele modele pentru calculul viscozității efective nu au corespuns curgerii nenewtoniene a fost explicat prin admiterea apriori de condiții izotropice [82].

12.3. VISCOZITATEA SUSPENSIILOR DE PARTICULE SFERICE

12.3.1. VISCOZITATEA SUSPENSIILOR DE PARTICULE SFERICE ÎN MEDII NEWTONIENE

12.3.1.1. Influența concentrației fazei disperse

În general, suspensiile diluate de particule sferice în medii newtoniene se comportă newtonian. Creșterea concentrației peste o anumită limită determină modificarea comportării reologice a suspensiei. Variația viscozității suspensiei cu concentrația este lentă pînă la o anumită concentrație denumită „concentrație critică". La atingerea acestei concentrații intervin interacțiunile dintre particule și ceilalți factori care au fost analizați anterior și care determină creșterea viscozității cu concentrația. Valoarea concentrației critice depinde de natura particulelor solide, forma și dimensiunile acestora.

Studiile referitoare la comportarea reologică a suspensiilor de particule sferice în medii newtoniene au fost efectuate în cea mai mare parte cu faza continuă de viscozitate mică (pînă la 3P). În schimb, dimensiunile particulelor folosite au variat considerabil, diametrul acestora fiind cuprins între 4 și 400 μ. Deși numeroase, studiile reologice nu sînt concordante și este extrem de dificilă stabilirea unei ecuații de stare reologică general valabilă sau măcar larg aplicabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Majoritatea cercetătorilor au stabilit că suspensiile în medii newtoniene se comportă newtonian pînă la concentraţii ale fazei solide $\varphi = 0{,}25$, dar se citează şi concentraţii mai ridicate, de pînă la $\varphi = 0{,}45$.

Într-un studiu amplu asupra cercetărilor referitoare la reologia suspensiilor de particule sferice, Rutgers [78, 79] afirmă că ecuaţia Einstein poate fi aplicată cu exactitate numai pentru concentraţii ale fazei solide $\varphi < 0{,}1$ şi reprezintă grafic variaţia $\eta_r - \varphi$ (figura 12.2), aşa cum rezultă aceasta din lucrările comunicate. Se remarcă dispersia datelor, fapt care poate fi explicat prin condiţiile diferite de lucru, polidispersitate, turbulenţă, sedimentare.

Curba *1* este o curbă medie, trasată de către Rutgers şi valabilă pentru concentraţii de peste $\varphi = 0{,}25$, la viteze de forfecare medii. În intervalul de pînă la $\varphi = 0{,}1$ curba concordă cu ecuaţia Einstein. O încercare asemănătoare a fost efectuată de Thomas [81] (figura 12.3).

În figură, datele experimentale obţinute de diferiţi autori sînt dispersate în interiorul celor două curbe punctate. Considerînd că dispersia

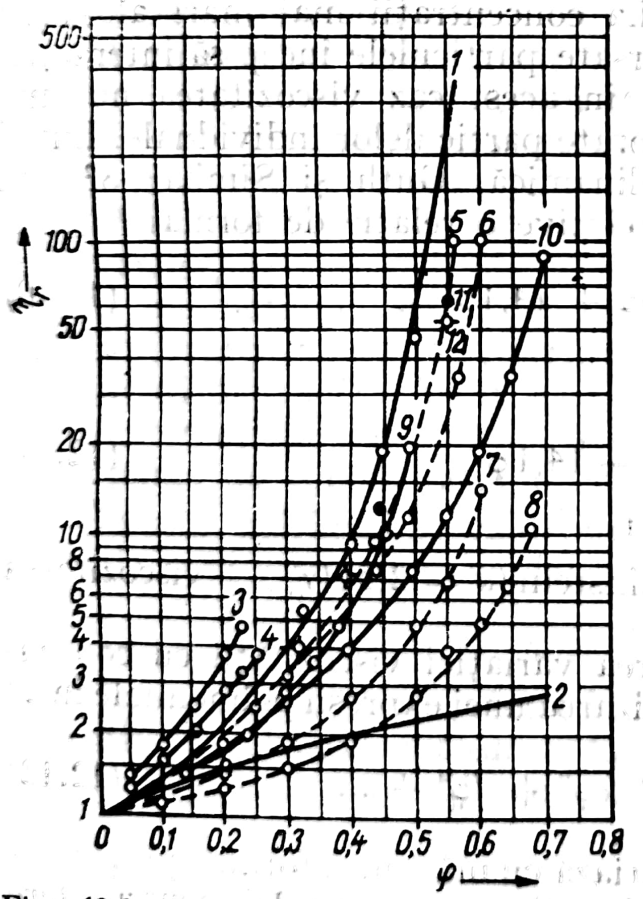


Fig. 12.2. Dependenţa viscozităţii relative de concentraţia fazei solide după datele experimentale ale mai multor cercetători — reprezentarea lui Rutgers:

1 — curba medie a lui Rutgers; *2* — relaţia lui Einstein; *3—4* — datele lui Oden; *5*, *6*—Maron; *7*, *8*—Robinson; *9* — Ting-Luebbers; *10* — Eillers, *11*, *12* — Sweeney.

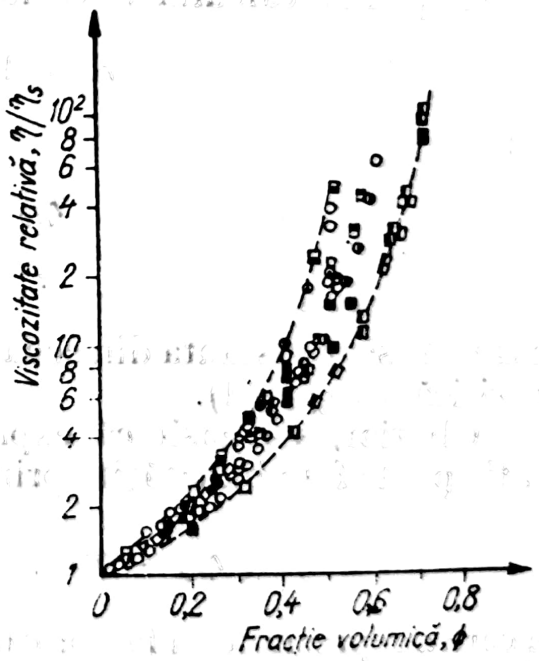


Fig. 12.3. Dependenţa viscozităţii relative a suspensiei de concentraţia fazei solide — reprezentarea Thomas.

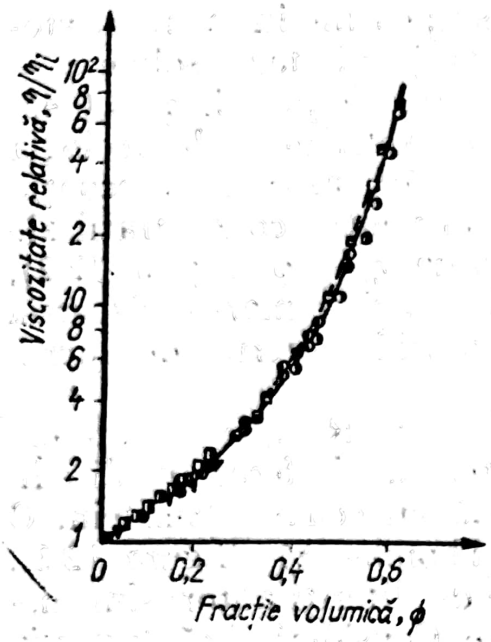


Fig. 12.4. Curba de aliniere a datelor de viscozitate relativă obținută de Thomas.

rezultatelor este cauzată de mărimea diferită a particulelor și diferența valorilor vitezei de forfecare, Thomas a încercat alinierea rezultatelor prin procedee de extrapolare adecvate. Curba obținută (figura 12.4) este intermediară între cele două curbe punctate în figura 12.3.

Pentru exprimarea acestei curbe Thomas a propus o ecuație empirică de forma:

$$\eta_r = 1 - 2{,}5\varphi + 10{,}0\,\varphi^2 + \\ + 0{,}00273 \exp(16{,}6\varphi) \qquad (12.9)$$

în care η_r este viscozitatea relativă (η/η_l), η fiind viscozitatea suspensiei iar η_l viscozitatea fazei continue.

La concentrații mai mari ale fazei dispersate particulele încep să interacționeze; în acest caz viscozitatea nu mai este funcție numai de efectele datorate particulelor individuale. Luînd în considerare interacțiunea hidrodinamică, Guth și Simha [83] au propus pentru calculul viscozității relative o relație de forma:

$$\eta_r = 1 + a\varphi + 14{,}1\varphi^2 \qquad (12.10)$$

sau

$$\frac{\eta_{sp}}{\varphi} = a + 14{,}1\varphi \qquad (12.11)$$

în care a este constanta din ecuația Einstein ($a = 2{,}5$) (η_{sp} — viscozitatea specifică $= \eta_r - 1$).

Ulterior, s-a găsit că exprimarea variației viscozității cu concentrația poate fi îmbunătățită prin utilizarea unei expresii polinomiale în φ:

$$\eta_{sp} = a\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3 + d\varphi^4 + \ldots \qquad (12.12)$$

în care a reprezintă un factor care variază cu mărimea, forma, proprietățile reologice și orientarea particulelor disperse, fiind 2,5 pentru sfere rigide.

Celelalte constante b, c, d sînt constante adiționale care țin seama de interacțiunea dintre particule. Cîteva exemple de valori pentru aceste constante, găsite de diferiți cercetători, sînt prezentate în tabelul 12.1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.1

Valori ale constantelor ecuației *12.12* stabilite de diverși cercetători

Suspensia	Diametrul particulei, μ	Constantele ecuației 12.12			Concentrația limită de valabilitate a valorii constantelor	Bibliografie
		a	*b*	*c*		
Sfere de polimetacrilat de metil	53 — 178	2,33—2,46	—	—	0,325	[84]
Sfere de sticlă	1 — 10	2,49	12,7	—	0,183	[85]
Sfere de sticlă	100 — 160	2,50	7,17	16,2	0,500	[86]
Tratare teoretică, sfere rigide	—	2,50	2,50	—	—	[87]

Termenul exponențial apărut în ecuația Thomas (12.9) a fost introdus pentru a include probabilitatea transferării particulei de la un plan de forfecare la altul la o viteză de forfecare infinită, adică atunci cînd deflocularea este completă.

La suspensiile concentrate mărimea particulei începe să devină un factor important, mai ales în ceea ce privește distanța de separare. În suspensie, interacțiunea dintre o particulă și o altă particulă situată în a doua vecinătate nu este identică cu acțiunea dintre particulele adiacente deoarece, în primul caz, interacțiunea este redusă printr-un efect de ecranare, exercitat de particula imediat vecină. Pentru explicarea acestei interacțiuni, Simha [88, 89] a propus un model „colivie", în care, în jurul particulei de referință, este trasat un spațiu sferic, concentric, de diametru D_c. Acest spațiu definește limita sub care nu există nici o interacțiune între particula de referință, și alte particule; valoarea sa depinde de concentrația fazei dispersate.

În plus, mărimea D_c va depinde de mărimea medie a particulei, D_p. Ecuația care corespunde modelului sus citat are forma:

$$\eta_r = 1 + aI_H\varphi \tag{12.13}$$

În ecuația 12.13 a fost introdus un factor suplimentar față de ecuația viscozității relative și anume I_H, care definește interacțiunea dintre particule și este o funcție complexă de raportul D_p/D_c:

$$I_H = \frac{4[1 - (D_p/D_c)^7]}{4[1 + (D_p/D_c)^{10} - 25\{(D_p/D_c)^3[1 + (D_p/D_c)^4]\} + 42(D_p/D_c)^5]} \tag{12.14}$$

Funcția I_H crește lent pînă la rapoarte $(D_p/D_c) \approx 0{,}5$ și rapid la valori (D_p/D_c) cuprinse între 0,5 și 1.

Scanned with OKEN Scanner

În sistemele diluate D_c este proporțional cu distanța dintre particule; în sistemele concentrate este proporțional cu distanța între particule minus D_p deoarece acesta din urmă devine mai important pe măsura descreșterii distanței dintre particule cauzată de creșterea volumului fazei dispersate. Atunci cînd concentrația fazei dispersate este mică:

$$\frac{D_p}{D_c} = \frac{\varphi^{1/3}}{f_v} \tag{12.15}$$

în care f_v este dat de $(8\varphi_{max})^{1/3}$.

În sistemele concentrate:

$$\frac{D_p}{D_c} = \frac{\varphi^{1/3}}{f_v(1-\varphi^{1/3}/f_v)} \tag{12.16}$$

φ_{max} fiind concentrația maximă a fazei dispersate care poate fi atinsă. Pentru împachetarea hexagonală și pentru cea cubică simplă f_v este egal cu 1,81, respectiv 1,61. Introducînd aceste valori în ecuația 12.14 și apoi valoarea astfel obținută pentru I_H în ecuația 12.13, ecuația viscozității relative poate fi scrisă în două forme:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\varphi\left[1 + \frac{25}{4f_v^3}\varphi - \frac{21}{2f_v^5}\varphi^{5/3} + \frac{625}{16f_v^6}\varphi^2 + \dots\right] \tag{12.17}$$

sau

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\varphi\left[1 + \frac{25}{4f_v^3}\varphi + \frac{75}{4f_v^4}\varphi^{4/3} + \frac{27}{f_v^5}\varphi^{5/3} + \frac{75}{16f_v^6}\varphi^2 + \dots\right] \tag{12.18}$$

Pentru $\varphi \to \varphi_{max}$:

$$\eta_r = \frac{54}{5f_v^3}\left[\frac{\varphi^2}{(1-\varphi/\varphi_{max})^3}\right] \tag{12.19}$$

Alte modele propuse pentru calculul viscozității relative a suspensiilor de particule sferice, concentrate, sînt descrise de ecuațiile:

— Mooney [36]:

$$\log \eta_r = \frac{5}{2}\left(\frac{\varphi}{1-k\varphi}\right) \tag{12.20}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $1 - k\varphi$ reprezintă un factor de aglomerare. Valorile k sînt cuprinse între 1,35 și 1,91:

— Eilers:

$$\varphi_r = \frac{25}{16}\left[\frac{\varphi^2}{(1-\varphi/\varphi_{max})^2}\right] \tag{12.21}$$

— Simha:

$$\eta_{ir} \sim \frac{54}{f^3}\left(\frac{\varphi^2}{(1-\varphi/\varphi_{max})^3}\right) \quad \text{pentru } \varphi \to \varphi_{max} \tag{12.22}$$

În ecuația 12.22 parametrul f este un parametru empiric și are valori cuprinse între 1 și 2 $(1 < f < 2)$.

Pentru calcularea energiei disipate, în vecinătatea spațiilor mici dintre particule Frankel și Acrivos [73] au utilizat teoria lubrifierii, pornind de la ideea că în suspensia foarte concentrată disiparea de energie apare în principal din curgerea în interiorul spațiilor mici care separă sferele unele de altele.

Creșterea rapidă a viscozității cu creșterea concentrației a fost explicată numai prin interacțiunile hidrodinamice ale particulelor sferice învecinate, efectele de coliziune, inerțiale și de agregare fiind considerate de importanță minoră. Ecuația propusă de Frankel și Acrivos este de forma:

$$\eta_{ir} = \frac{9}{8}\left[\frac{(\varphi/\varphi_{max})^{1/3}}{1-(\varphi/\varphi_{max})^{1/3}}\right] \quad \text{pentru } \varphi \to \varphi_{max} \tag{12.23}$$

În figura 12.5 este reprezentată curba ce descrie ecuația 12.23, comparativ cu reprezentările Thomas și Ruthers discutate anterior. Se remarcă concordanța bună în domeniul concentrațiilor mai mari (peste 8/10 din valoarea maximă).

12.3.1.2. Influența efectelor mecanice și hidrodinamice

Într-un studiu de dată recentă asupra curgerii unei suspensii solid-fluid, alcătuită din particule sferice rigide imersate într-un fluid newtonian, Ackerman și Shen [76] iau în considerare numai efectele mecanice și hidrodinamice și identifică două regimuri de curgere; un regim în care tensiunea de forfecare este proporțională cu viteza de deformare și un altul cu caracter nenewtonian.

Scanned with OKEN Scanner

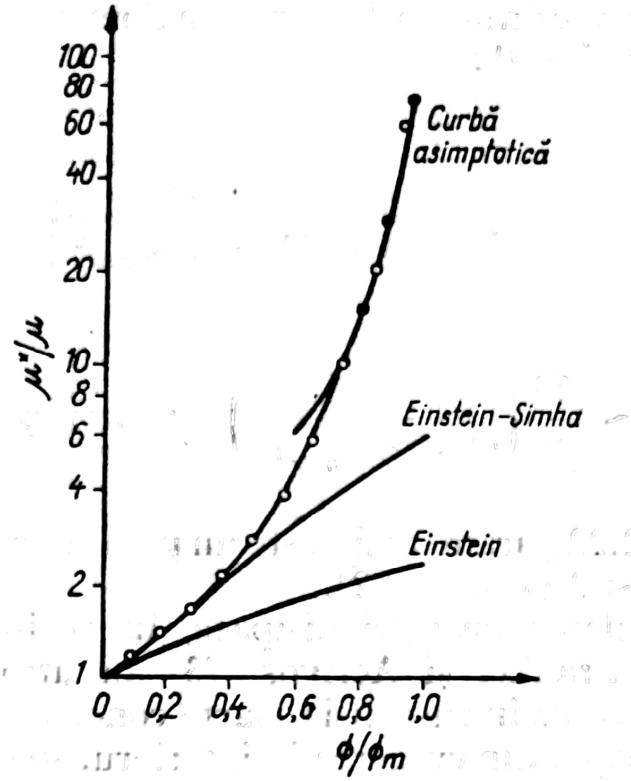


Fig. 12.5. Comparație între datele $\eta_{rel} - \varphi$ obținute de Frankel și Acrivos — (curba asimptotică) și datele altor cercetători.

Pentru regiunea de curgere newtoniană ecuația care leagă tensiunea de forfecare de viteza de deformare este o funcție de concentrația solidului în amestec și viscozitatea fluidului de imersie:

$$\tau_\eta = \eta_l \eta_r \left(\frac{dv}{dy}\right). \tag{12.24}$$

În rel. 12.24 τ_η reprezintă tensiunea de forfecare datorită efectelor vîscoase, dv/dy este gradientul de viteză ($\dot{\gamma}$) iar η_r este dat de expresia:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\pi}{4\alpha^2}\right) + \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6\alpha}\right)\left(\frac{1}{\alpha^2 - 1}\right)\left(1 + \frac{2}{\sqrt{\alpha^2 - 1}} \tan^{-1}\sqrt{\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1}}\right) \tag{12.25}$$

Parametrul α din relația 12.25 este exprimat ca:

$$\alpha = \left(\frac{\varphi_{max}}{\varphi}\right)^{1/3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatele obținute cu ecuația 12.25 sînt reprezentate grafic în fig. 12.6 (curba plină) comparativ cu datele experimentale prelucrate de către Thomas (date reduse) și cu ecuațiile Einstein și Frankel-Acrivos.

Valoarea lui $\varphi_m = 0{,}625$ a fost utilizată pentru determinarea lui α în ec. (12.25). Se știe că valoarea $\varphi = 0{,}63$ reprezintă media valorilor φ_{max} pentru împachetarea cubică (cea mai puțin densă) și împachetarea romboedrică (cea mai densă).

La mișcarea amestecurilor solid-lichid este rezonabil să se considere ca valoare reprezentativă pentru schimbarea orientării particulelor o valoare φ_m cuprinsă înte cele două extreme obținute pentru împachetarea cubică și romboedrică. Dealtfel, după Bagnold [91] valoarea $\varphi = 0{,}625$ reprezintă limita superioară a concentrației solidului într-un amestec de granule solide și fluid, la care devine posibilă forfecarea.

Pe măsura creșterii vitezei de forfecare, coliziunile dintre particulele sferice vecine devin mai frecvente. La viteze de forfecare suficient de ridicate interacțiunile mecanice dintre particule pot avea un efect important asupra proprietăților reologice ale amestecului solid-fluid. După Ackerman și Shen [76] orientarea particulelor în regiunea dominată de forțele de inerție poate fi reprezentată ca în figura 12.7.

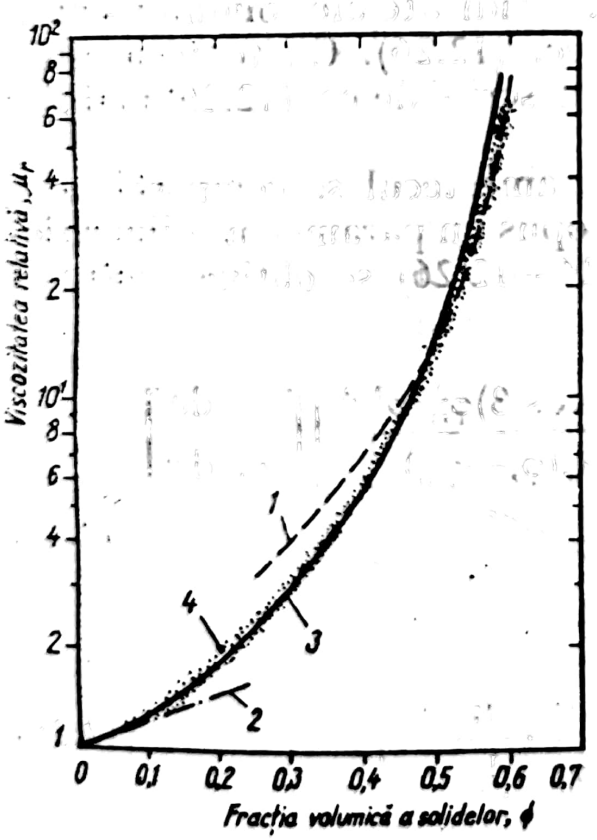


Fig. 12.6. Reprezentarea grafică concentrație — viscozitate relativă a relațiilor teoretice și experimentale:
1 — Frankel-Acrivos; *2* — Einstein; *3* — Ackerman-Shen; *4* — datele reduse ale lui Thomas.

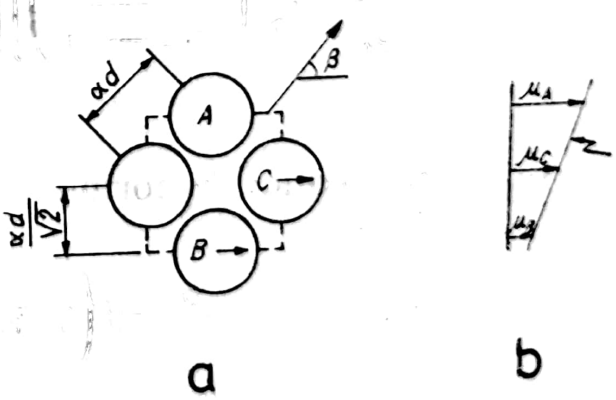


Fig. 12.7. Orientarea particulelor în regiunea dominată de forțele de inerție.

Contribuția inerțială la tensiunea de forfecare, τ_i, necesară pentru a susține mișcarea unui amestec avînd un gradient de viteză dv/dy poate fi scrisă ca:

$$\tau_i = \left[\rho_s + \frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_m + 2\varphi}{\varphi_m - \varphi}\right)\rho_l\right]\left(\frac{1 - \cos\beta}{4}\right)\varphi_m^{2/3}\varphi^{1/3}\,d^2\left(\frac{dv}{dy}\right)^2 \tag{12.26}$$

în care τ_i reprezintă tensiunea de forfecare datorată efectelor inerțiale;

ρ_s — densitatea particulelor solide;

ρ_l — densitatea lichidului;

φ_m — fracția volumică maximă.

Valoarea cos β din ec. 12.26 depinde de concentrația solidului în amestec.

Ecuația (12.26) indică faptul că efectele inerțiale conduc la caracteristici nenewtoniene. În acest sens, rezultatele experimentale care indică comportarea dilatantă a suspensiilor solid-lichid și creșterea rapidă a tensiunii de forfecare la concentrații ridicate ale solidului sînt în concordanță cu rezultatele indicate de ec. (12.26). Cu toate acestea, pentru confirmarea valabilității relațiilor descrise de ec. (12.26) mai sînt necesare dovezi experimentale.

Pentru diferențierea regiunilor unde amestecul se comportă newtonian și, respectiv, nenewtonian a fost propus un parametru adimensional, $R = \tau_i/\tau_\eta$. Combinînd relațiile (12.24—12.26) se obține pentru R expresia:

$$R = \left[\frac{\rho_s}{\rho_l} + \frac{1}{2}\left(\frac{\varphi_m + 2\varphi}{\varphi_m - \varphi}\right)\right]\left[\frac{(1 - \cos\beta)\varphi_m^{2/3}\varphi^{1/3}}{4\eta_r(\varphi, -\varphi_m)}\right]\left[\frac{d^2}{\eta_0}\frac{dv}{dy}\right] \tag{12.27}$$

care se poate reduce la forma:

$$R = f\left(\varphi, \varphi_m, \frac{\rho_s}{\rho_l}\right) \cdot \frac{d^2}{\eta_0} \cdot \frac{dv}{dy} \tag{12.28}$$

prin combinarea termenilor dependenți de concentrație și densitate într-o singură variabilă, f. Pentru stabilirea importanței acestui parametru în stabilirea regiunilor unde predomină efectele vîscoase sau cele inerțiale sînt necesare încă cercetări experimentale considerabile.

Scanned with OKEN Scanner

12.3.1.3. Influența vitezei de forfecare (deformare)

Investigînd comportarea suspensiilor de particule sferice (~ 1 μm) în diferite fluide, la concentrație constantă, dar la diferite viteze de forfecare, Krieger [92] a obținut rezultatele reprezentate în fig. 12.8. În această figură, viscozitatea relativă a suspensiilor este reprezentată în funcție de parametrul adimensional $\tau_r = \tau a^3/kT$. unde τ este tensiunea de forfecare (în loc de $\eta_0\dot{\gamma}$); a este raza sferei; k — constanta Boltzman, iar T — temperatura. Curba obținută indică o comportare de tip pseudoplastic. Încercînd să stabilească dependența viscozității relative de concentrația φ a fazei solide, Krieger a admis existența a două valori limită ale viscozității relative și anume o valoare η_1 pentru $\tau_r \to \infty$ și o valoare η_2 pentru $\tau_r \to 0$, care depind numai de φ.

Dependența acestor valori limită de concentrație este reprezentată în figura 12.9.

Nu toate sistemele studiate s-au dovedit a prezenta comportare pseudoplastică. Curbele obținute de Metzner și Whitlock (fig. 12.10) [93] pentru suspensiile de bioxid de titan-apă indică dilatanță la concentrații mai mari ale fazei solide.

Pentru particulele de diametru 0,2—1,0 μ acest fenomen se observă la $\varphi = 0{,}3$—$0{,}47$. La diferite valori ale vitezei de forfecare s-a remarcat modificarea comportării reologice a suspensiei de la pseudoplastică la dilatantă.

Rezultatele obținute de către Hoffman cu suspensii monodisperse de policlorură de vinil ($d = \sim 1$ μ), indică, de asemenea, pentru fracții de volum mai mari de 0,5 o discontinuitate a curbei viscozitate — viteză de forfecare (fig.12.11).

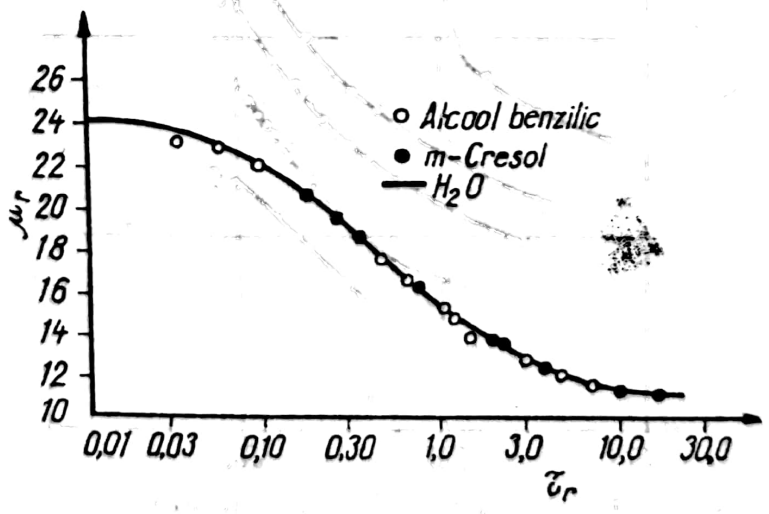


Fig. 12.8. Reprezentarea viscozității relative a unor suspensii de particule sferice în diferite medii, în funcție de valoarea parametrului τ_r.

Scanned with OKEN Scanner

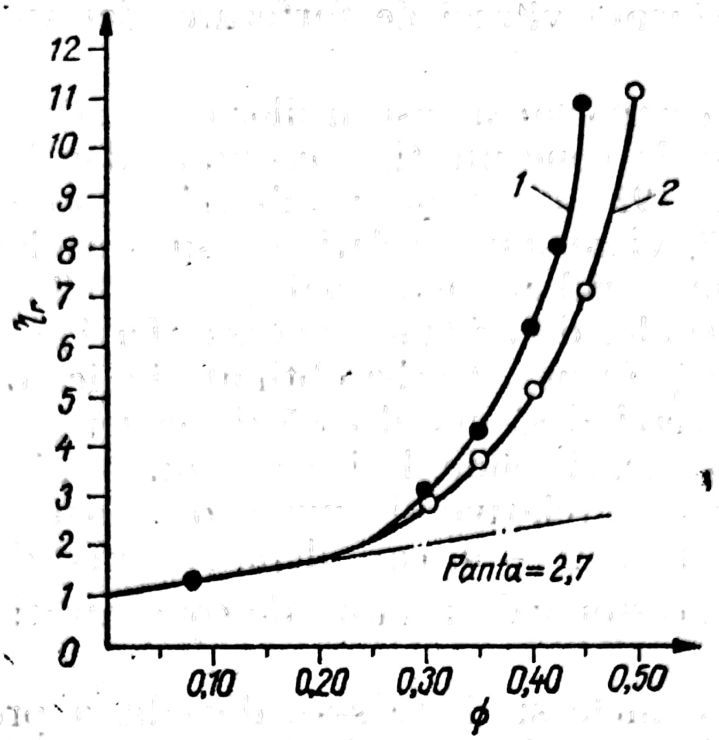


Fig. 12.9. Valorile limită ale viscozității relative funcție de concentrația solidului pentru suspensii de particule sferice:

1 — limita newtoniană la forfecare mică;
2 — limita newtoniană la forfecare ridicată.

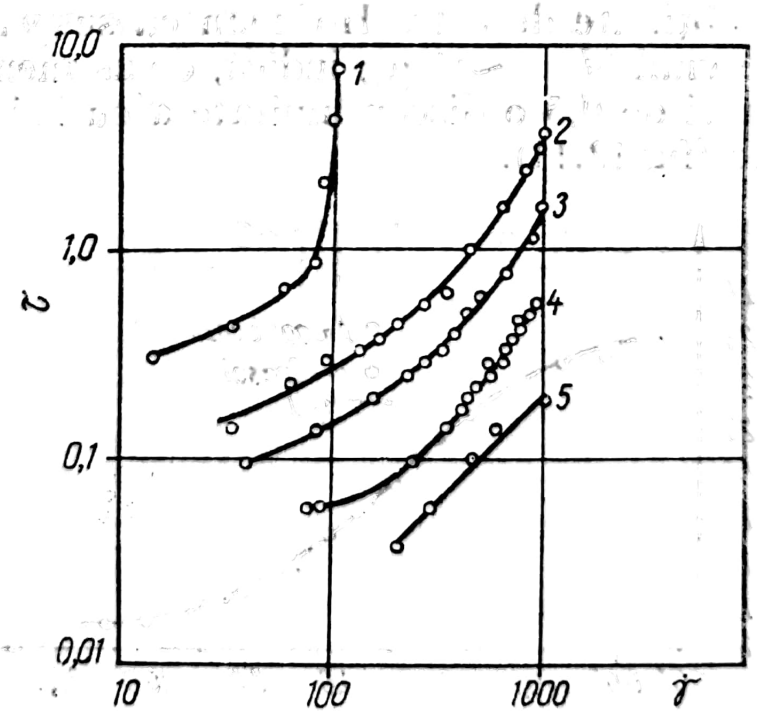


Fig. 12.10. Curba tensiune de forfecare — viteză de forfecare, pentru suspensii de oxid de toriu în apă, de diferite concentrații:

1 — 47%; *2* — 42%; *3* — 38,0% *4* — 27,2%; *5* — 12%

Scanned with OKEN Scanner

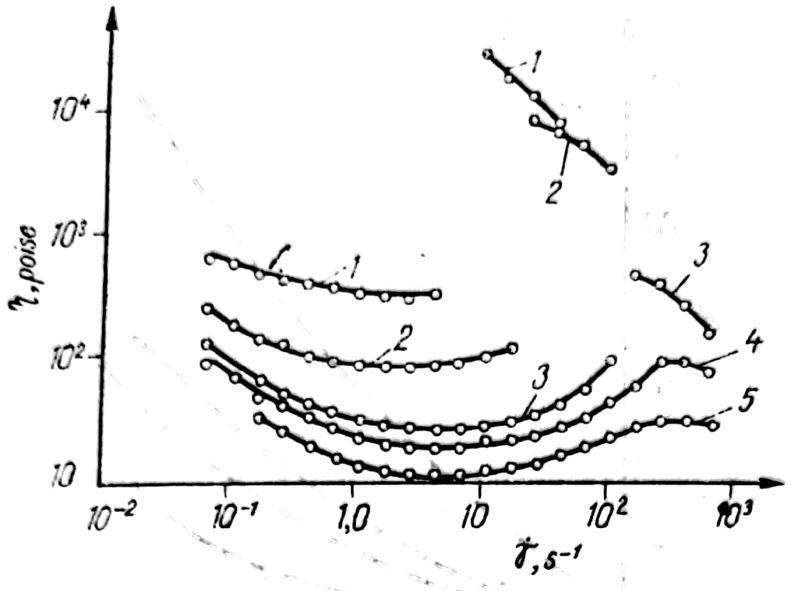


Fig. 12.11. Corelația viscozitate — viteză de forfecare pentru suspensia monodispersă de policlorură de vinil, la diferite concentrații:
1 — 57% vol; *2* — 55% vol; *3* — 51% vol; *4* — 49% vol; *5* — 47% vol.

Pentru a explica trecerea de la pseudoplasticitate la dilatanță Hoffman a efectuat studii de difracție asupra suspensiilor. Astfel, sub viteza de forfecare critică, acesta a sesizat prezența unor straturi regulate de particule, în timp ce peste valoarea critică particulele se mișcă în mod dezordonat, modelul fiind difuz. La punctul critic ambele modele — modelul în straturi și modelul difuz — au caracter instabil. Se pare că printre cauzele care determină stabilizarea straturilor se află și forțele Van der Waals care la suspensiile diluate nu sînt luate în considerare.

12.3.1.4. Influența mărimii particulelor și a distribuției acestora

Studiile experimentale au indicat faptul că proprietățile reologice ale suspensiilor monodisperse de particule sferice sînt influențate de mărimea particulei [94—95]. Rezultatele obținute de Parkinson și Matsumoto [96] sînt concludente în acest sens (fig. 12.12). Datele viscozitate relativă — concentrație volumică au fost obținute cu suspensii de sfere de polimetacrilat de metil în Nujol la viteze de forfecare mari. Se remarcă faptul că mărimea particulei influențează sensibil viscozitatea relativă și că efectul devine progresiv mai mare pe măsură ce descrește mărimea particulei.

Scanned with OKEN Scanner

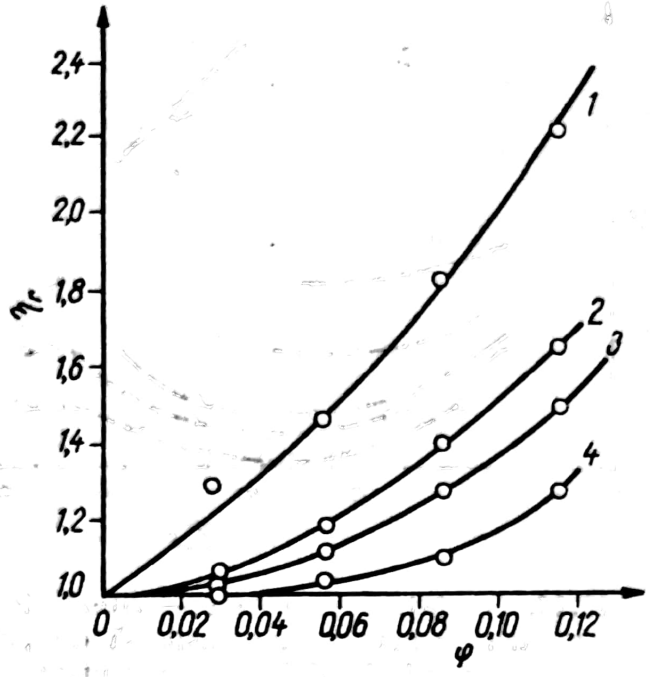


Fig. 12.12. Influența mărimii particulei asupra relației $\eta_{rel} - \varphi$ pentru suspensii de sfere de polimetacrilat de metil:

1 — particule cu $d = 0{,}1\ \mu$; *2* — particule cu $d = 0{,}6\ \mu$; *3* — particule cu $d = 1{,}0\ \mu$; *4* — particule cu $d = 4{,}0\ \mu$.

Două din ecuațiile cele mai cunoscute în reologia suspensiilor au forma:

$$\eta_r = 1 + \frac{a \cdot \varphi}{1 - h_s \varphi} \qquad (12.29)$$

sau

$$\ln \eta_{rel} = \frac{a \cdot \varphi}{1 - h_s \cdot \varphi} \quad \text{(ecuația Mooney)}$$

Dacă pentru constanta a, în pofida diferitelor interpretări, s-a stabilit că valoarea de 2,5 concordă satisfăcător cu rezultatele experimentale, semnificația termenului h_s nu este încă pe deplin elucidată. Astfel, după unii autori, h_s este un factor de aglomerare care apare atunci cînd într-o suspensie există particule de mai multe mărimi. În cazul cel mai simplu, atunci cînd sînt implicate două mărimi de particule h_s este funcție de raportul dimensiunilor acestora. După Vand [86], h_s este o constantă de interacțiune hidrodinamică. Sweeney și Geckler [94] au găsit că h_s variază între 1,00 și 1,47 valoarea sa crescînd pe măsura descreșterii mărimii particulei.

În general, ecuațiile propuse nu includ termeni referitori la mărimea particulei; interacțiunea dintre particule este luată în considerare prin

încorporarea puterilor superioare ale lui φ. Totuși, întrucît viscozitatea se modifică atunci cînd mărimea particulei variază, chiar dacă φ se menține constant, simpla considerare a puterilor superioare lui φ nu este satisfăcătoare. Deși ecuațiile de viscozitate pentru suspensii nu conțin termeni specifici pentru mărimea particulei, valorile constantelor din aceste ecuații depind de mărimea particulei. S-a observat că pentru particule a căror mărime este de ordinul a 0,099 μ — 0,871 μ ecuația (12.29) nu mai poate fi aplicată satisfăcător chiar în domenii de concentrație unde problema valabilității sale nu era discutabilă ($\varphi < 0{,}05$). Pentru suspensiile de particule și mai mici comportarea nenewtoniană devine evidentă la valori ale lui φ surprinzător de mici ($\varphi \leqslant 0{,}02$).

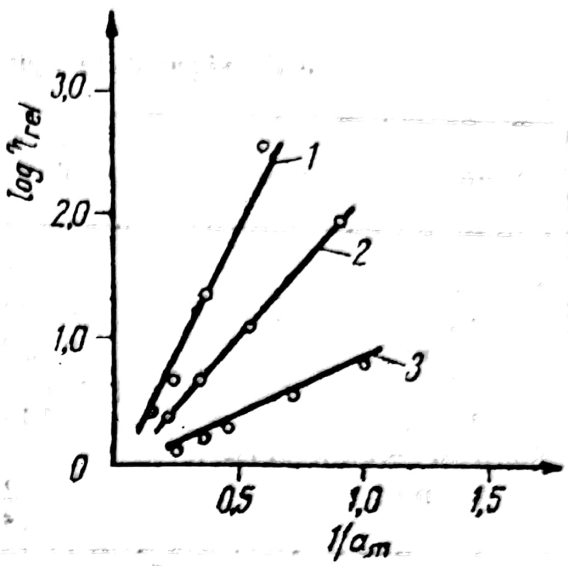


Fig. 12.13. Reprezentarea $\eta_{rel} - 1/a_m$ pentru suspensie de sfere de sticlă în soluție apoasă de glicerină: *1* — particule de diametru 12 μ; *2* — particule de diametru 8 μ; *3* — particule de diametru 4 μ.

O serie de date asupra viscozității relative a dispersiilor se corelează prin intermediul unei relații de formă:

$$\log \eta_{rel} = \alpha_v \left(\frac{1}{a_m}\right) - X_s \qquad (12.30)$$

în care α_v este panta dreptei obținută la reprezentarea $\log \eta_{rel}$ funcție de $1/a_m$, iar X_s este intersecția pe axa η_{rel}, considerată întotdeauna ca fiind 0,15 . O reprezentare grafică de această formă este redată în fig. 12.13.

Ecuația (12.30) poate fi utilizată atunci cînd φ atinge valorile pentru care ecuația (12.29) nu mai este valabilă. Cînd diametrul particulei, D_p, depășește 1 μ

$$\alpha_v \approx 0{,}036 \cdot D_p^2 \qquad (12.31)$$

dar sub această valoare α_v variază sensibil cu descreșterea D_p. O serie de valori pentru ecuația (12.30), selecționate de Sherman [90] sînt prezentate în tabelul 12.2.

Ecuațiile (12.30—12.31) nu sînt valabile pentru suspensiile polidisperse unde datorită neomogenității sistemului se modifică corelația dintre variabile. De exemplu, pe măsură ce distribuția particulelor devine mai largă dependența lui α_v de D_p scade, dar relația exactă dintre acestea nu este încă stabilită.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.2

Date de viscozitate aplicabile în ecuația 12.30

Particulele în suspensie	Intervalul de mărimi ale particulelor (μ)	D_p (μ)	α_v	Valoarea optimă a lui φ
Sfere de sticlă	3 — 4	3,5	1,0	0,37
Idem	10 — 20	15	2,5	0,50
Idem	20 — 30	25	4,5	0,45
Idem	Suspensie monodispersă	130	30	0,50
Idem	Idem	4	1	0,40
Sfere de polimetacrilat de metil	2 — 15	9,4	2,2	0,13
Idem	15 — 30	21,9	5,2	0,20

Pentru stabilirea influenței distribuției mărimii particulelor asupra proprietăților reologice ale suspensiilor se poate porni de la ecuația clasică, pentru o suspensie monodispersă, *a*

$$\eta_s^a = \eta_l(1 + a \cdot \varphi^a) \tag{12.32}$$

unde η^a este viscozitatea pentru o fracție de volum φ^a a fazei dispersate. Dacă în această suspensie se introduce un volum suplimentar φ^b de particule de altă mărime, viscozitatea noii suspensii rezultante poate fi exprimată în două moduri și anume:

$$\eta_s^{a+b} = \eta^a(1 + a\varphi^b) \text{ sau,}$$

$$\eta_s^{a+b} = \eta_0[(1 + a\varphi^a)(1 + a\varphi^b)] \tag{12.33}$$

$$\eta_s^{a+b} = \eta_1[1 + a(\varphi^a + \varphi^b)] \tag{12.34}$$

Conform ecuației (12.33) faza continuă este, de astă dată, suspensia monodispersă, în timp ce conform ecuației (12.34) viscozitarea mediului continuu este η_l. Diferența dintre cele două relații se traduce prin apariția termenului $a^2\varphi^a\varphi^b$, care nu prezintă prea mare importanță în cazul în care φ^a și φ^b sînt mici. După Eveson [97] o suspensie de particule sferice solide de două mărimi diferite poate fi privită ca o suspensie de sfere mai mari într-o fază continuă compusă din fluid și particulele solide mai mici. Mergînd mai departe, viscozitatea unei suspensii de particule de trei mărimi diferite poate fi scrisă în două moduri. Conform primului

$$\eta_r^{a+b+c} = \eta_r^a \cdot \eta_r^b \cdot \eta_r^c \tag{12.35}$$

care, la diluții mari devine:

$$\eta_r^{a+b+c} = \eta_0(1 + a\varphi^a)(1 + a\varphi^b)(1 + a\varphi^c) \tag{12.36}$$

Scanned with OKEN Scanner

În relațiile (12.35—12.36) η_{ir}^{a}, η_{ir}^{b}, și η_{ir}^{c} sînt viscozitățile relative ale suspensiilor de particule de mărime a, b, c, de concentrații volumice φ^{a}, φ^{b} și φ^{c}. Conform celei de-a doua variante suspensia finală poate fi considerată ca fiind formată dintr-un mediu de dispersie ce conține cele două categorii de sfere mai mici în care sînt suspendate sferele mai mari:

$$\eta^{a+b+c} = \eta_{ir}^{a+b} \times \eta_{ir}^{c} \tag{12.37}$$

În relația (12.37) η_{ir}^{a+b} este viscozitatea relativă a suspensiei ce conține particulele a și b, în concentrații volumice φ^{a} și φ^{b}. La concentrații volumice mai mici sau egale cu 0,1 valorile experimentale concordă satisfăcător atît cu ecuația (12.36) cît și cu (12.37). Cu creșterea concentrației volumice relația (12.37) oferă o concordanță mai bună cu datele experimentale decît ecuația (12.36). Pe de altă parte, relațiile deduse de Eveson se referă la particule de dimensiuni mai mari, mai puțin întîlnite în practica industrială. În cazul particulelor mici este necesar să se țină seama de dimensiunile particulelor. Pe baza aceluiași argument care a condus la ecuația (12.37), viscozitatea unei suspensii conținînd particule de două mărimi este:

$$\eta_{ir}^{a+b} = \frac{\eta^{a+b}}{\eta^{a}} = \exp\left(\frac{a\varphi^{b}}{1 - h_{s}^{b}\varphi^{b}}\right) \tag{12.38}$$

unde h_{s}^{b} este valoarea factorului h_{s} (ecuația 12.29) pentru particulele mai mari.

Deoarece

$$\eta_{ir}^{a} = \frac{\eta^{a}}{\eta_{0}} = \exp\left(\frac{a\varphi^{a}}{1 - h_{s}^{a}\varphi^{a}}\right) \tag{12.39}$$

$$\eta_{ir}^{a+b} = \eta_{0}\left[\exp\left(\frac{a\varphi^{a}}{1 - h_{s}^{a}\varphi^{a}}\right)\exp\left(\frac{a\varphi^{b}}{1 - h_{s}^{b}\varphi^{b}}\right)\right] \tag{12.40}$$

Pentru amestecuri de particule de trei mărimi diferite:

$$\eta_{ir}^{a+b+c} = \frac{\eta^{a+b+c}}{\eta^{a+b}} = \exp\left(\frac{a\varphi^{c}}{1 - h_{s}^{c}\varphi^{c}}\right) \tag{12.41}$$

astfel încît:

$$\eta^{a+b+c} = \eta^{a+b}\left[\exp\left(\frac{a\varphi^{c}}{1 - h_{s}^{c}\varphi^{c}}\right)\right] =$$

$$= \eta_{0}\left[\exp\left(\frac{a\varphi^{a}}{1 - h_{s}^{a}\varphi^{a}}\right)\exp\left(\frac{a\varphi^{b}}{1 - h_{s}^{b}\varphi^{b}}\right)\exp\left(\frac{a\varphi^{c}}{1 - h_{s}^{c}\varphi}\right)\right] \tag{12.42}$$

Scanned with OKEN Scanner

Extinzînd raționamentul la amestec de i particule diferite se obține:

$$\eta^{a+b+c\ldots i} = \eta_0 \left[\exp\left(\frac{a\varphi^a}{1 - h_s^a \varphi^h}\right) \exp\left(\frac{a\varphi^b}{1 - h_s^b \varphi^b}\right) \exp\left(\frac{a\varphi^c}{1 - h_s^c \varphi^c}\right) \ldots \right.$$
$$\left. \ldots \exp\left(\frac{a\varphi^i}{1 - h_s^i \varphi^i}\right)\right] \qquad (12.43)$$

Valorile h pentru mărimile a, b, c ... i pot fi obținute din studii vîscozimetrice asupra sistemelor mono- și polidisperse, alcătuite din amestecuri de mai multe particule, cu aplicarea ecuației (12.29).

Investigînd efectul distribuției mărimii particulelor asupra viscozității suspensiilor polidisperse Parkinson, Matsumoto și Sherman [96] au utilizat suspensii monodisperse de polimetacrilat de metil cu diametrul de 0,1 μ, 0,6 μ, 1,0 μ și 4,0 μ și suspensii polidisperse cu distribuții bimodale, trimodale și tetramodale. Astfel, suspensiile cu distribuție bimodală au fost preparate amestecînd suspensiile monodisperse cu particule de diferite mărimi, în raportul 1/1; 1/3 și 3/1. Curbele η_r ale acestor suspensii sînt prezentate în figura 12.14.

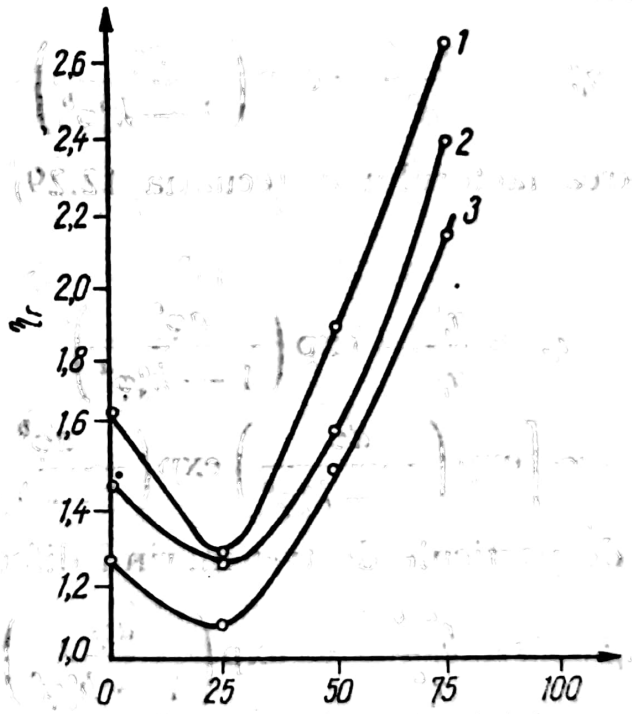


Fig. 12.14. Curbele viscozitate relativă — compoziție pentru suspensiile de polimetacrilat de metil cu distribuție bimodală:

1 — amestec de particule cu diametre de 0,1 și 0,6 μ; *2* — amestec de particule cu diametre de 0,1 și 1,0 μ; *3* — amestec de particule cu diametre de 0,1 și 4,0 μ.

Se remarcă minimul pronunţat al suspensiei în care particulele cu cea mai mică mărime constituie aproximativ 25% din concentraţia volumică totală.

Rezultatele experimentale obţinute cu suspensiile cu distribuţii tri- şi tetramodale (tabelele 12.3 şi 12.4) arată că raportul mărimii

Tabelul 12.3

Date de viscozitate pentru suspensii de sfere de polimetacrilat de metil cu distribuţie trimodală (particule cu diametre de *0,1, 0,6* şi *1,0* μ); φ = 0,117

Raportul particulelor de diferite dimensiuni 0,1 μ/0,6 μ/1,0 μ	Contribuţiile la viscozitatea relativă ale fracţiilor constituente			Viscozitatea relativă a suspensiei	
	0,1 μ	0,6 μ	1,0 μ	Calculată	Experimentală
0 : 50 : 50	1,00	1,18	1,11	1,31	1,32
10 : 45 : 45	1,22	1,16	1,09	1,54	1,38
20 : 40 : 40	1,31	1,14	1,07	1,60	1,66
30 : 35 : 35	1,52	1,12	1,06	1,80	1,74
40 : 30 : 30	2,18	1,09	1,04	2,47	3,91
50 : 25 : 25	4,67	1,06	1,03	5,10	6,18
60 : 20 : 20	6,38	1,03	1,02	6,70	7,56
70 : 15 : 15	7,24	1,01	1,01	7,39	8,90
80 : 10 : 10	9,36	1,01	1,00	9,45	10,12
90 : 5 : 5	12,82	1,00	1,00	12,82	13,46
100 : 0 : 0	17,76	1,00	1,00	17,76	17,76

Tabelul 12.4

Date de viscozitate pentru suspensii de sfere de polimetacrilat de metil cu distribuţie tetramodală (particule cu diametre de 0,1; 0,6 şi 4 μ); φ = 0,117

Raportul particulelor de diferite dimensiuni 0,1 μ/0,6 μ/1,0 μ/4,0 μ	Contribuţiile la viscozitatea relativă ale fracţiilor consitituente				Viscozitatea relativă a suspensiei	
	0,1 μ	0,6 μ	1,0 μ	4,0 μ	Calculată	Experimentală
0 : 33 : 33 : 33	1,00	1,11	1,05	1,02	1,19	1,26
10 : 30 : 30 : 30	1,22	1,09	1,04	1,01	1,40	1,48
25 : 25 : 25 : 25	1,41	1,06	1,03	1,00	1,54	1,56
40 : 20 : 20 : 20 :	2,18	1,03	1,02	1,00	2,29	2,46
55 : 15 : 15 : 15	5,52	1,01	1,01	1,00	5,63	5,80
70 : 10 : 10 : 10	7,24	1,01	1,00	1,00	7,31	7,47
85 : 5 : 5 : 5	11,27	1,00	1,00	1,00	11,27	11,30
100 : 0 : 0 : 0 :	17,76	1,00	1,00	1,00	17,76	17,76

Scanned with OKEN Scanner

particulelor influenţează viscozitatea, chiar în condiţiile menţinerii constante a concentraţiei volumice totale (0,117). Viscozitatea suspensiei (tabelele 12.3 şi 12.4) a fost calculată pe baza relaţiei:

$$\eta_r(\Sigma_i) = \eta_r(1) \times \eta_r(2) \times \eta(3) \ldots \times \eta_r(i) \qquad (12.44)$$

în care $\eta_r(1) > \eta_r(2) \ldots \eta_r(i)$ reprezintă viscozităţile relative experimentale pentru concentraţiile adecvate ale diferitelor fracţii de particule în fluid. Pentru calcularea factorului de interacţiune hidrodinamică h_s a fost utilizată relaţia empirică:

$$h_s = 1{,}079 + \exp(0{,}01008/D_p) + \exp(0{,}00290D_p^2) \qquad (12.45)$$

Studiile lui Eveson indică apariţia unui minim al curbei viscozităţii relative pentru amestecuri de particule de două mărimi diferite, la proporţii aproximativ egale ale celor două mărimi. Prezenţa acestui minim a fost confirmată experimental, dar la multe dispersii acesta nu apare chiar la punctul prezis.

După Chong (citat în [96]) în suspensiile bimodale interacţiunea dintre particule, aşa cum este sugerată de ecuaţia (12.44) are loc numai atunci cînd raportul mărimilor particulelor este mai mic de 1/10; în caz contrar, particulele mai mici se comportă ca mici rulmenţi între particulele mari. Acest punct de vedere este susţinut de rezultatele experimentale ale lui Filderis şi Whitmore [98] obţinute în studii asupra sedimentării particulelor. Aceştia au găsit că la rapoarte ale mărimii particulelor (sfere mici la sfere mari) de 1/3 pînă la 1/100 sferele mari au întîmpinat tot atîta rezistenţă la sedimentare cît şi într-un fluid omogen cu aceeaşi densitate şi viscozitate.

12.3.1.5. Influenţa mediului de dispersie

Faptul că viscozitatea suspensiilor este proporţională cu viscozitatea fazei continue este unanim acceptat şi luat în considerare în toate ecuaţiile reologice. Termenul η_0 este considerat a fi viscozitatea fazei continue care include agentul de stabilizare sau emulgatorul în cazul emulsiilor şi nu cea a fluidului de imersie pur, adică o viscozitate de volum. Studii experimentale au arătat însă că viscozitatea unui film subţire de lichid (100—250 A) este cu mult mai mare decît viscozitatea de volum a aceluiaşi lichid. Dacă această constatare se aplică suspensiilor foarte concentrate, în care particulele sînt separate de filme foarte subţiri de fază continuă este îndoielnic dacă viscozitatea de volum mai este reprezentativă. Atunci cînd faza continuă prezintă caracteristici nenewtoniene, aceasta se reflectă marcant în proprietăţile suspensiilor, indiferent de concentraţia volumică.

Scanned with OKEN Scanner

Ziegel [99] a remarcat că prin adăugarea de sfere de sticlă mici (20 μ) la diferite fluide polimere newtoniene se obţin suspensii care prezintă un caracter pseudoplastic pronunţat. Creşterea viscozităţii peste cea a mediului de dispersie a fost explicată prin formarea unei interfaze de polimer imobilizat adiacentă suprafeţei particulelor. Pentru exprimarea viscozităţii reduse a fost utilizată o ecuaţie Einstein modificată:

$$\frac{\eta_{sp}}{\varphi} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 \varphi} = \frac{5}{2}\left(1 + \frac{\Delta r}{R_0}\right)^3 \qquad (12.46)$$

unde r este grosimea efectivă a interfazei iar R_0 raza iniţială a sferei. Interacţiunea dintre suprafaţa particulei şi polimer este reflectată de mărimea Δr şi variaţia acesteia cu viteza de forfecare. Datele de viscozitate redusă obţinute cu suspensii de fluide polimere sînt prezentate în tabelul 12.5.

Tabelul 12.5

Date de viscozitate redusă pentru suspensii de micromărgele de sticlă în fluide polimere

Fluid	φ (micromărgele)	Viteza de forfecare		Viteza de forfecare	
		η_{sp}/φ	$\Delta r/R_0$	η_{sp}/φ	$\Delta r/R_0$
Poliuretan	1,96	13,0	0,73	9,9	0,58
Policloropren	4,62	5,6	0,31	2,74	0,03
Polieterdiol	2,37	3,1	0,07	2,5	0,00
Polibutenă	6,45	2,5	0,00	2,5	0,00

Faptul că cea mai mică valoare Δr apare pentru fluidul nepolar polibutenă iar cea mai mare pentru fluidul poliuretanic sugerează existenţa unei interacţiuni polare la suprafaţa sticlei.

12.3.2. PROPRIETĂŢILE REOLOGICE ALE SUSPENSIILOR DE SFERE ÎN MEDII NENEWTONIENE

Dacă studiile referitoare la proprietăţile reologice ale suspensiilor de particule sferice în fluide newtoniene sînt, după cum se poate vedea, destul de numeroase, nu acelaşi lucru se poate afirma şi despre studiile referitoare la suspensiile în fluide nenewtoniene [13, 22, 100, 101].

Astfel Highgate şi Whorlow [22] au investigat efectul diferitelor concentraţii de particule sferice rigide asupra proprietăţilor reologice a trei fluide nenewtoniene pseudoplastice. Fluidele testate au fost alese astfel încît să prezinte proprietăţi reologice bine definite, un grad ridicat

Scanned with OKEN Scanner

de pseudoplasticitate combinat cu imposibilitatea modificării acestora prin degradări chimice sau datorită scăderii efortului tangențial cu timpul de forfecare. Materialele folosite au fost: o soluție de 10% poliizobutilenă (PIB) de masă moleculară medie 10^5 în tetrahidronaftalină, o soluție 3% în apă de poliacrilamidă (PA) de masă molară medie 5×10^6, o soluție 3,5% în apă de carboximetilceluloză (sare sodică SCMC). Ca fluid newtonian de referință a fost folosit Reoplex 641 (compoziție chimică neprecizată) cu viscozitatea 38 P. În toate cazurile particulele solide au fost sfere de polimetacrilat (Kallodoc) de diametru cuprins între 95—105 mμ. Au fost utilizate, de asemenea, în scopuri de referință, particule sferice de sticlă, pentru a stabili măsura în care umflarea particulelor sau agregarea afectează rezultatele vîscozimetrice. În figura (12.15) sînt prezentate curbele $\tau - \dot{\gamma}$ pentru suspensiile în fluidul de referință.

Comportarea liniară a suspensiilor în Rheoplex este vizibilă; se remarcă, totuși, o oarecare tendință spre pseudoplasticitate a suspensiei mai concentrate (10%) în domeniul vitezelor de forfecare mai ridicate.

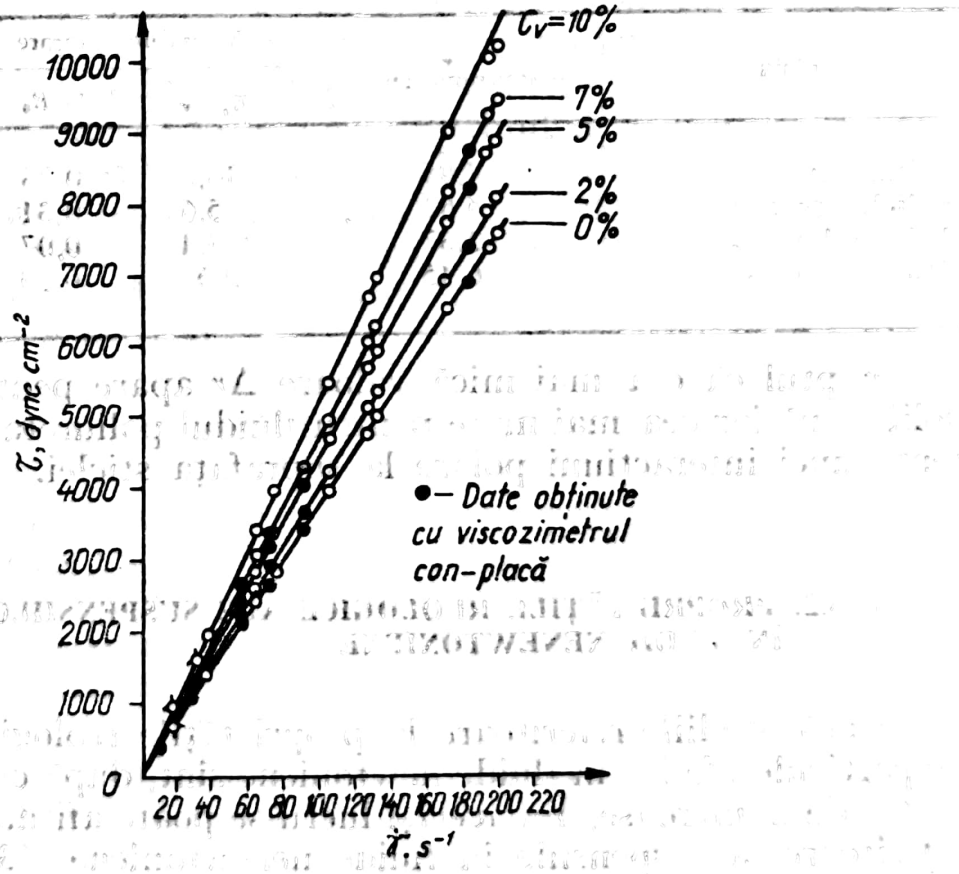


Fig. 12.15. Influența concentrației volumice a sferelor asupra curbelor $\tau - \dot{\gamma}$ pentru suspensia în Rheoplex 641. Cerculețele albe reprezintă măsurătorile în vîscozimetru cu cilindri coaxiali.

Rezultatele obținute cu suspensii în fluide pseudoplastice, la diferite concentrații volumice ale particulelor sferice (figurile 12.15 și 12.16) evidențiază existența unei similarități în comportare pentru toate cele trei fluide folosite. Astfel, curbele de curgere în reprezentarea logaritmică sînt aproape paralele, dar deplasate spre tensiuni de forfecare mai ridicate pe măsura creșterii concentrației solidului.

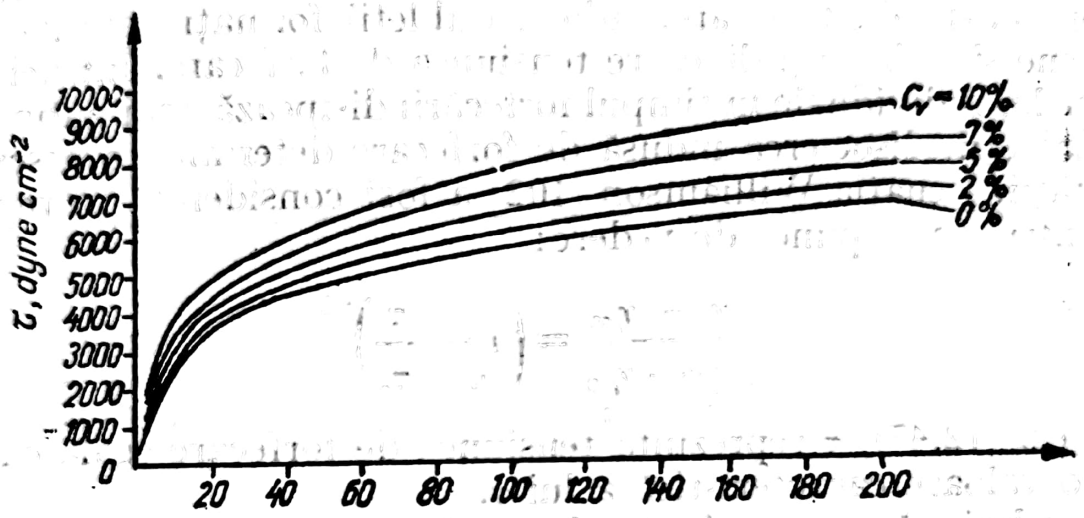


Fig. 12.16. Curbele de curgere în reprezentare liniară pentru diferite concentrații de sfere în soluție de PIB. Rezultate pentru vîscozimetrul cu cilindri coaxiali.

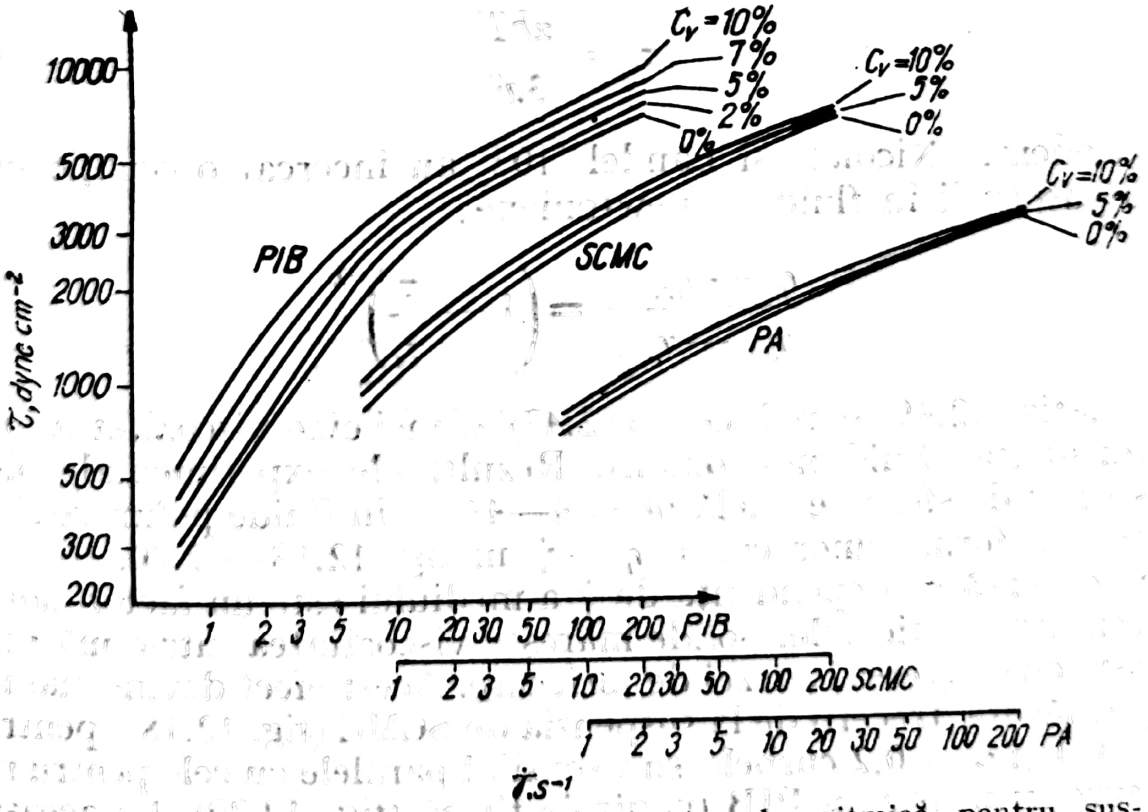


Fig. 12.17. Curbele de curgere în reprezentare logaritmică pentru suspensiile în PIB, SCMC și PA. Rezultate obținute cu vîscozimetrul cu cilindri coaxiali.

Scanned with OKEN Scanner

Se observă, totuși, că mărimea efectului produs de o anume concentrație a solidului este substanțial mai mare pentru PIB decît pentru soluțiile apoase. Rezultatele comparative obținute cu sfere de sticlă au prezentat o concordanță satisfăcătoare, dar tendința de sedimentare le conferă un coeficient de încredere mai mic.

Conform teoriei Krieger-Dougherty [102], pseudoplasticitatea observată la suspensiile în fluide newtoniene apare datorită disocierii dubleților provocată de forfecare. Adică, dubleții formați datorită mișcării browniene sînt distruși de către tensiunea de forfecare. Întrucît rotația particulelor individuale în timpul forfecării disipează mai puțină energie decît dubleții, disocierea indusă de forfecare determină o descreștere a viscozității. Ecuația Williamson [102] a fost considerată ca reprezentativă pentru acest punct de vedere:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left(1 + \frac{\tau}{\tau_c}\right)^{-1} \tag{12.47}$$

În ec. (12.47), τ reprezintă tensiunea de forfecare egală cu $\eta\dot{\gamma}$, iar τ_c este o valoare caracteristică a lui τ.

S-a admis că τ_c reprezintă valoarea lui τ pentru care $\eta - \eta_\infty$ se află la jumătatea tranziției de la η_0 la η_∞. Expresia Krieger-Dougherty pentru τ_c este:

$$\tau_c = \frac{\alpha k T}{3a^3} \tag{12.48}$$

Nicodemo, Nicolais și Landel [103] au încercat o ecuație similară pentru suspensii în fluide nenewtoniene:

$$\frac{\eta_r - \eta_{r,\infty}}{\eta_{r0} - \eta_{r,\infty}} = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_c}\right)^{-1} \tag{12.49}$$

Ecuația (12.49) se reduce la (12.47) atunci cînd viscozitatea fluidului este constantă (fluid newtonian). Rezultatele experimentale obținute cu suspensii de sfere de sticlă (d = 4—44 μ) în fluide polimere sînt prezentate sub forma unor curbe $\eta - \dot{\gamma}$ în fig. 12.18—12.20.

Se observă că dependența de $\dot{\gamma}$ a mediului este un factor hotărîtor, dar prezența particulelor solide mărește viscozitatea într-o măsură care descrește cu creșterea vitezei de forfecare. Acest efect devine mai important pe măsura trecerii de la suspensia de SCMC (fig. 12.18) (pentru care la $\varphi = 0{,}1$ și $\varphi = 0{,}2$ curbele sînt sensibil paralele cu cele pentru mediul pur) spre suspensia în PIB (poliizobutilenă (fig. 12.20). La aceasta din urmă adăugarea unui procent de 40% sfere de sticlă are un efect cu mult mai mic asupra viscozității la o viteză de forfecare de $\dot{\gamma} = 10^2$ cm s^{-1}

Scanned with OKEN Scanner

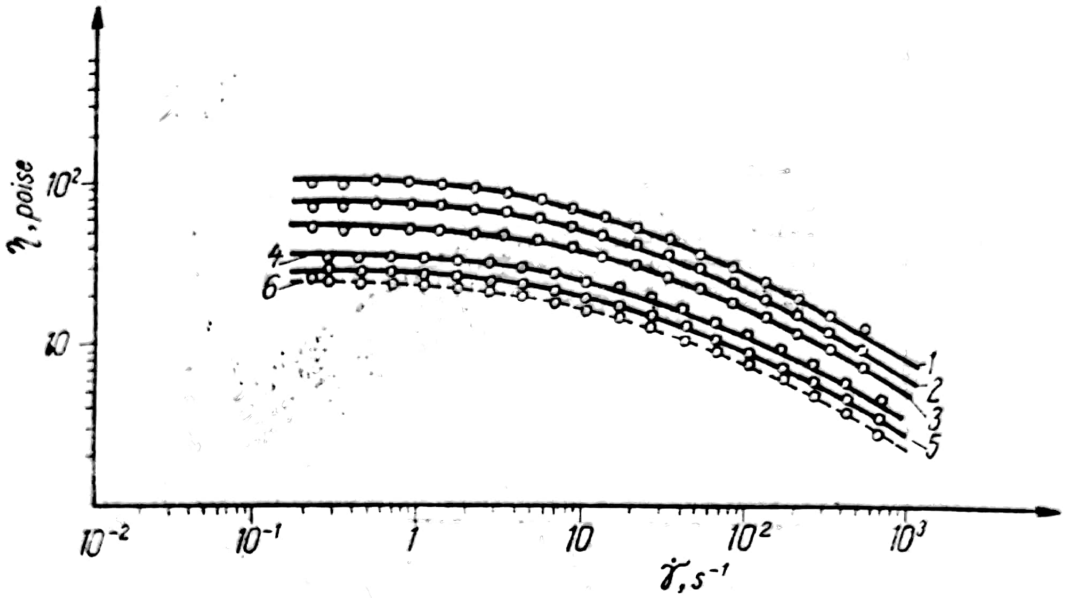


Fig. 12.18. Curbele viscozitate — viteză de forfecare pentru suspensii de sfere de sticlă în soluție carboximetilceluloză sare solidă (SCMC) în apă(0,03 g/cm³). Liniile pline au fost calculate cu ecuația 12.47:

1 — $\varphi = 0{,}40$, *2* — $\varphi = 0{,}35$; *3* — $\varphi = 0{,}30$; *4* — $\varphi = 0{,}20$; *5* — $\varphi = 0{,}1$; *6* — $\varphi = 0$;

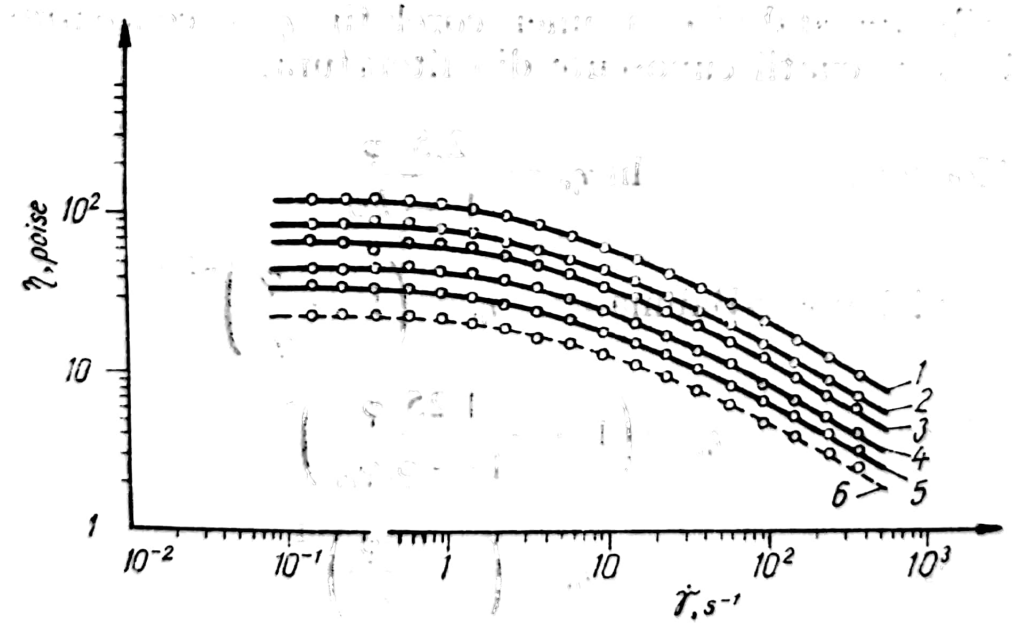


Fig. 12.19. Curbele viscozitate — viteză de forfecare pentru suspensii de sfere de sticlă în soluție de polietilenoxid (PEO) în apă (0,060 g/cm³). Liniile pline calculate cu ecuația 12.47:

1 — $\varphi = 0{,}406$; *2* — $\varphi = 0{,}35$; *3* — $\varphi = 0{,}30$; *4* — $\varphi = 0{,}20$; *5* — $\varphi = 0{,}10$; *6* — $\varphi = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

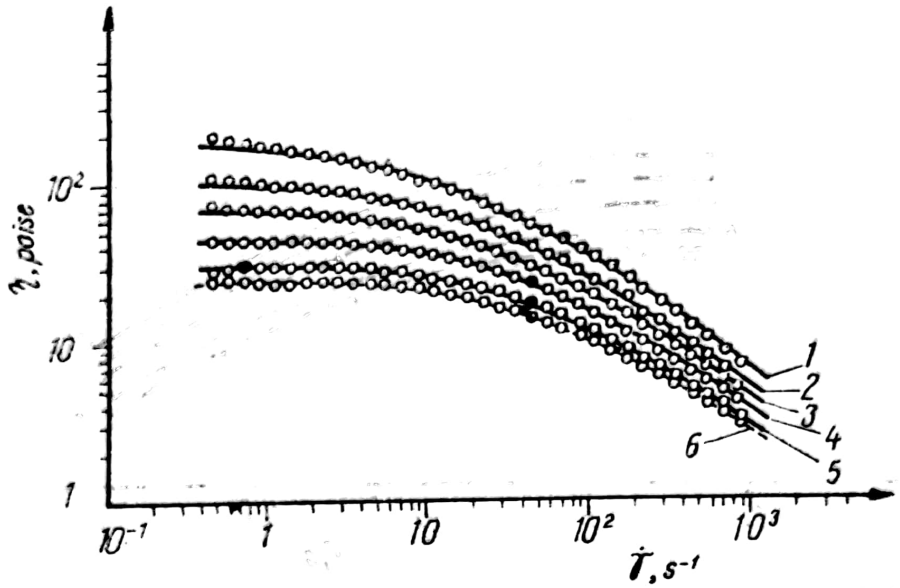


Fig. 12.20. Curbele viscozitate — viteză de forfecare pentru suspensiile de sfere de sticlă în soluție de poliizobutilenă în decalină (0,043 g/cm³). Curbele pline — calculate cu ecuația 12.47:
1 — φ= 0,40, *2* — φ = 0,35; *3* — φ= 0,30; *4* — φ = 0,20; *5* — φ = 0,10; *6* — φ = 0;

decît la $\dot{\gamma} = 0{,}3\ s^{-1}$. Aspectul aproape paralel al curbelor din fig. 12.18—12.20 în domeniul vitezelor de forfecare mici indică existența unei valori $\eta_{r,o}$ reale pentru toate suspensiile.

Valorile τ_c, η_{ro} și $\eta_{r\infty}$ care au servit la calcularea liniilor pline din fig. (12.18—12.20) pot fi găsite în lucrarea originală.

Încercările de stabilire a unei corelații η_r — concentrație prin intermediul unor ecuații cunoscute din literatură,

Mooney: $$\ln \eta_r = \frac{2{,}5\ \varphi}{1 - h\varphi} \qquad (12.50)$$

Landel-Moser-Bauman: $$\eta_r = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-2{,}5} \qquad (12.51)$$

Eilers: $$\eta_r = \left(1 + \frac{1{,}25\ \varphi}{1 - \varphi/\varphi_m}\right)^2 \qquad (12.52)$$

Ham: $$\eta_r = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-1} \qquad (12.53)$$

nu au condus la rezultate concludente.

Dealtfel, domeniul reologiei suspensiilor în fluide nenewtoniene rămîne deschis cercetărilor viitoare.

Scanned with OKEN Scanner

12.4. SUSPENSII DE PARTICULE NESFERICE — PROPRIETĂȚI REOLOGICE

Viscozitatea suspensiilor de particule nesferice depinde în mare măsură de modul de orientare al particulelor față de direcția de curgere. Această orientare poate fi modificată de două efecte și anume: rotația particulei datorită forfecării aplicate fluidului și, opusă acesteia, mișcarea de rotație browniană a particulelor. Prima încercare de determinare a vitezei de rotație a unei particule elipsoidale, izolată, suspendată într-un mediu newtonian, a fost făcută de Jeffery [105], care a calculat viscozitatea apărută ca urmare a disipării energiei. S-a stabilit că aceasta este mult influențată de orientarea inițială a particulelor.

Simha [15, 106] a dedus expresii pentru viscozitatea relativă, η_r, în funcție de raportul axial al particulelor, a_r. Pentru cazul în care $a_r > 5$:

$$\eta_r = 1 + \frac{14}{15}\varphi + \frac{(a_r)^2}{5}\left[\frac{1}{3(\ln 2a_r - \lambda_a)} + \frac{1}{\ln 2a_r - \lambda_a + 1}\right]\varphi \tag{12.54}$$

cu $\lambda_a = 1{,}5$ pentru particule elipsoizi și $\lambda_a = 1{,}8$ pentru particule cilindrice.

Kuhn și Kuhn [16] au stabilit relații pentru viscozitatea suspensiilor diluate de elipsoizi, a căror formă este diferită, în funcție de valoarea raportului axial a_r:

Astfel, pentru $0 < a_r < 1$:

$$\eta_r = 1 + k\varphi + \frac{32}{15\pi}\left(\frac{1}{a_r} - 1\right)\varphi - 0{,}628\left[\frac{(1/a_r) - 1}{(1/a_r) - 1}\right]\varphi \tag{12.55}$$

pentru $1 < a_r < 15$:

$$\eta_r = 1 + k\varphi + 0{,}475(a_r - 1)^{1{,}508}\varphi \tag{12.56}$$

Cînd $a_r > 15$,

$$\eta_r = 1 + 1{,}6\varphi + \frac{(a_r)^2}{5}\left[\frac{1}{3(\ln 2a_r - 1{,}5)} + \frac{1}{\ln 2a_r - 0.5}\right]\varphi \tag{12.57}$$

Scanned with OKEN Scanner

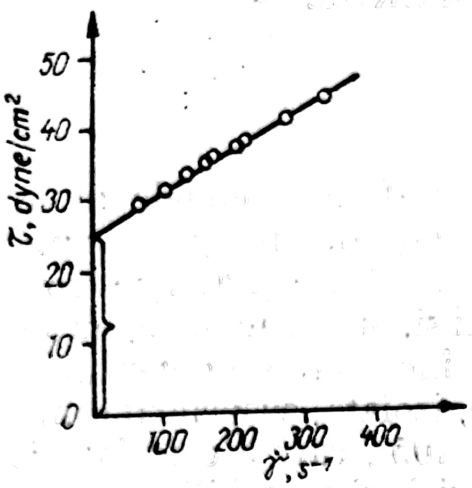


Fig. 12.21. Curba tensiune de forfecare — viteză de forfecare pentru o suspensie de cristali de polioximetilen în *p*-xilen, la 20°C.

Datele experimentale obținute cu suspensii de cristali hexagonali de polioximetilen în *p*-xilen [21] au indicat o comportare nenewtoniană evidentă, chiar la diluții mari (concentrația fazei solide 0,75 % în greutate) (fig. 12.21; 12.22). Explicația acestei comportări pare a fi legată de modul de aranjare a cristalilor într-o matrice continuă pentru a cărei formare sau rupere este nevoie de o valoare finită a tensiunii de forfecare. Această valoare este, la rîndul său, o funcție de concentrație și temperatură (figura 12.22 și 12.23).

Efectul marcant al temperaturii reflectă probabil scăderea concentrației efective a suspensiei datorită dilatării mediului de imersie. Coeficientul de dilatare cubică a *p*-xilenului, de aproximativ 4 ori mai mare decît al polimerului determină o scădere a concentrației de aproximativ 1% pentru o creștere a temperaturii de 10°C.

Rezultate interesante în domeniul reologiei suspensiilor de particule mari, nesferice, în fluide polimere înalt vîscoase au fost comunicate de Ziegel [107]. Materialele solide folosite au constat din bastonașe de sticlă (d = 12,7 μ, raport axial a = 500/1), plăcuțe de sticlă (d = 50 μ, grosime 1,25 μ) și fibre de azbest tip „rezină", raport axial 800—1 200. Caracteristicile reologice ale suspensiilor investigate sînt prezentate în tabelul 12.6.

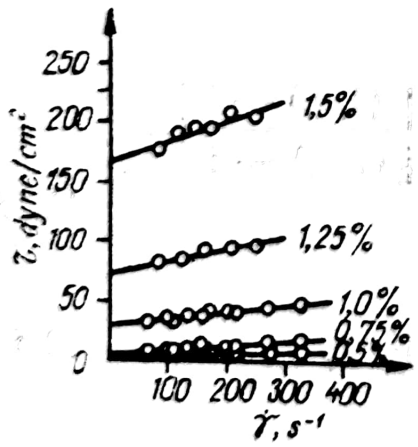


Fig. 12.22. Efectul concentrației polimerului asupra relației $\tau - \dot{\gamma}$ pentru suspensii de cristali de polioximetilen în *p*-xilen, la 20°C.

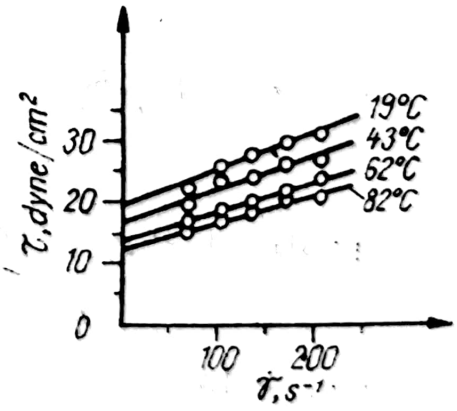


Fig. 12.23. Efectul temperaturii asupra relației $\tau - \dot{\gamma}$ pentru o suspensie 1% de cristali de polioximetilen în *p*-xilen.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.6

Proprietățile reologice ale unor suspensii de particule nesferice, în fluide polimere

Particula	Azbest	Fibre de sticlă tocate	Fulgi de sticlă
Forma	Fibre flexibile	bare	plăci neregulate
Raport axial	800 — 1200	500	30 — 60
Fluidul			
Polieter	Bingham	Bingham	Pseudoplastic
Polibutenă	Idem	Idem	Idem
Neopren	Idem	Idem	Idem
Fluid uretanic	Pseudoplastic	Idem	Idem

Pentru evaluarea viscozității acestor suspensii Ziegel a aproximat forma particulei solide cu cea a unor elipsoizi turtiți (oblați) și alungiți (prolați) și a considerat că aceștia pot exista în suspensie ca dubleți, tripleți etc. pînă la aglomerate mai mari.

Viscozitatea sistemelor multifazice poate fi dedusă prin evaluarea vitezei medii de disipare a energiei în funcție de gradientul de forfecare aplicat. După Ziegel [18] termenii importanți legați de energia disipată sînt lucrul mecanic necesar pentru rotirea tuturor particulelor în mediul vîscos și lucrul mecanic necesar pentru ruperea aglomeratelor. Acesta din urmă depinde de forțele de frecare dintre particule care sînt, la rîndul lor, funcții de apropierea dintre particule și parametrul de interacțiune. Astfel, pentru fluide polimere cu masă moleculară mică, unde încîlcirea lanțului polimerului este redusă, forțele de fricțiune dintre particule sînt diminuate de o posibilă interacțiune material-fluid.

Ecuațiile propuse de Ziegel pentru viscozitatea redusă sînt de forma:

— pentru elipsoizi prolați:

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_l}{\eta_l \varphi} = \left(\frac{3\mu z \beta}{\dot{\gamma}} + 1 - z \right) \frac{a_r^{5/3}}{9{,}668} \tag{12.58}$$

— și pentru elipsoizi oblați:

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_l}{\eta_l \varphi} = \frac{(3/2)^{2/3} \cdot a_d}{2\pi} \left[\frac{2\mu\beta z}{\dot{\gamma}} (1 + \pi a_d^{1/3}) + 1 - z \right] \tag{12.59}$$

în care μ reprezintă un parametru de interacțiune;

z — gradul de aglomerare;

β — $1/\bar{t}$, unde $\bar{t}$ este durata medie a unei legături (la punctele de contact ale tijelor de rotație);

a_r — raportul axial al particulelor (axa mare/axa mică) (L/d);

a_d — raportul axial pentru plăci (raportul dintre diametru și grosime).

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (12.58) are o formă similară ecuației propusă de Goodeve', pe baza unor date experimentale. Curbele experimentale care redau corelația dintre viscozitatea redusă și inversul vitezei de forfecare, pentru suspensiile de fibre de sticlă și de fulgi de sticlă sînt prezentate în figurile 12.24 și 12.25, iar paametrii ecuațiilor 12.58, respectiv 12.59, în tabelele 12.7 și 12.8.

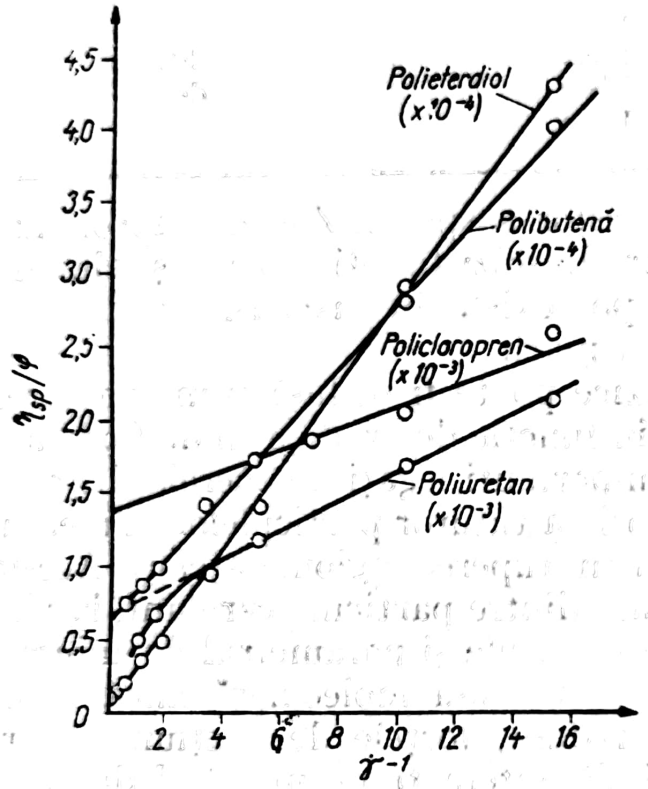


Fig. 12.24. Curbele viscozitate redusă — inversul vitezei de forfecare pentru suspensii de fibre de sticlă în fluide polimere (pentru a se obține valoarea η_{sp}/φ se va multiplica ordonata cu numărul din paranteză).

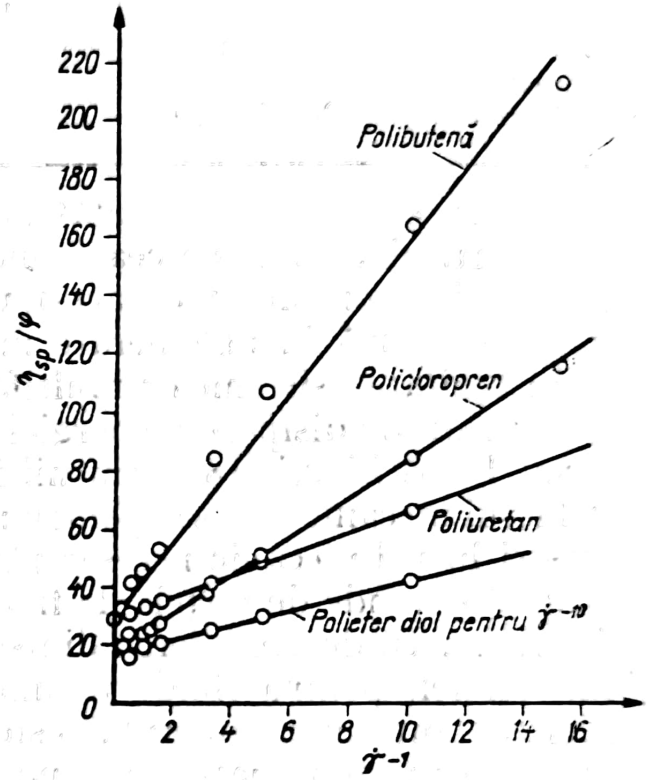


Fig. 12.25. Curbele viscozitate redusă — inversul vitezei de forfecare pentru suspensii de fulgi de sticlă în fluide polimere. Parametrii de interacțiune sînt similari celor pentru fibre de sticlă.

Tabelul 12.7

Parametrii ecuației de curgere pentru suspensia de fibre de sticlă în patru fluide polimere; raportul axial = 500/1

	Polieterdiol	Polibutenă	Policloropren	Poliuretan
Viscozitatea mediului, η_1 cP	1072	5481	25 000	85 000
Concentrația, volumică, vol %, fibre de sticlă	2,30	1,70	2,36	1,64
Panta curbei η_{sp}/φ funcție de $1/\dot{\gamma}$	2764	2165	83	88
Ordonata la origine $(\eta_{sp}/\varphi)\dot{\gamma} \to \infty$	200	635	1440	770
MB	0,30	0,27	0,015	0,012
z	0,94	0,81	0,56	0,76

Tabelul 12.8

Parametrii ecuației de curgere pentru suspensia de fibre de sticlă în patru fluide polimere; raport axial = 1/40

	Polieterdiol	Polibutenă	Policloropren	Poliuretan
Viscozitatea mediului, η_1 (cP)	1072	548	25 000	85 000
Concentrația volumică, vol %, fulgi de sticlă	2,32	3,33	8,80	4,15
Panta curbei η_{sp}/φ funcție de $1/\dot{\gamma}$.	25,4	14,9	6,67	3,71
Ordonata la origine $\eta_{sp}/\varphi \to \infty$	16,6	29,0	16,8	29,1

Parametrii de interacțiune sînt similari cu cei pentru fibre de sitclă

Rezultatele de mai sus prezintă interes și prin aceea că permit o comparație cu rezultatele obținute cu suspensii de particule sferice (discutate anterior, Cap. 12.3). Astfel, la suspensiile de fibre de sticlă în aceleași fluide polimere ordinea creșterii viscozității este exact inversă. În același timp, gradul de pseudoplasticitate a fost cel mai pronunțat pentru suspensia în polibutenă, la care se constatase cea mai mică interacțiune cu suprafața particulei sferice. Inversarea comportării reologice a celor două tipuri de suspensii poate fi pusă pe seama contribuțiilor structurale la vîscozitate care, la particulele nesferice, sînt puternic dependente de polimerul imobilizat, adiacent suprafeței particulei. O interacțiune puternică, ca aceeea dintre fibrele de sticlă și fluidul poliuretanic, are ca rezultat descreșterea energiei disipate, prin diminuarea parametrilor de interacțiune. Prezența unei interfaze imobilizate determină o viscozitate mai mică și o dependență mai redusă de viteza de forfecare.

Modelul Ziegel se bazează, însă, pe o serie de ipoteze simplificatoare, care nu sînt admise de alți cercetători. Astfel, acesta consideră că rotația particulelor are loc într-un singur plan și cu viteză unghiulară constantă, în timp ce Goldschmidt și Mason [108] au arătat că particulele stau perioade lungi într-o poziție paralelă cu direcția curgerii, după care se întorc cu 180° și ocupă o altă poziție neutră. În acest caz, disiparea de energie are un caracter periodic.

Pentru viscozitatea relativă η_r a suspensiilor de particule elipsoidale, Brodnyan [109] a propus o ecuație de forma:

$$\eta_r = \exp\left[\frac{k\varphi + 0{,}399(a_r - 1)^{1{,}48}\varphi}{1 - h_s\varphi}\right] \qquad (12.60)$$

Valoarea factorului de aglomerare, $h_s = 1{,}91$ pentru elipsoizi cu a_r mare, comparată cu valoarea $h_s = 1{,}35$ pentru sfere [36] indică creșterea rapidă și asimptotică a lui h_s, pe măsura creșterii raportului axial.

Ecuația Eirich [109] pentru viscozitatea unor suspensii de bastonașe de sticlă are forma:

$$\eta_r = 1 + kF_A\varphi + 8\,F_A^2\varphi^2 + 40\,F_A^3\varphi^3 \qquad (12.61)$$

în care F_A este un factor ce depinde de raportul axial, dar nu și de mărimea particulelor sau concentrația acestora.

În ceea ce privește viscozitatea suspensiilor de particule de formă neregulată, există deocamdată puține informații. Se poate însă admite apriori existența unor deosebiri marcante ale comportării reologice, în special la viteze de forfecare mici, deoarece potențialul de atracție dintre particulele floculate variază cu forma și distanța de separare. O complicație suplimentară este adusă de neuniformitatea suprafeței particulelor, o parte din fluidul de imersie fiind imobilizat în interiorul adînciturilor suprafeței.

Caracterul nenewtonian al suspensiilor de fibre de celuloză în apă a fost remarcat de mai multă vreme și a fost corelat cu faptul că la curgerea într-o conductă sau într-un canal profilul de viteză este departe de cel parabolic, fiind foarte apropiat de cel al fluidelor cu prag de tensiune (curgere în bloc) (Bingham).

O astfel de descriere fenomenologică este, totuși, depășită deoarece s-a demonstrat existența în suspensie a unor rețele de fibre care conferă sistemului caracteristici elastice.

S-a considerat că sistemul bifazic lichid-fibre reprezintă un fluid vîscoelastic analog cu soluțiile de macromolecule liniare. Astfel, Wahren și colab. [110] au efectuat o serie de experiențe asupra proprietăților vîscoelastice ale suspensiilor diluate de fibre naturale și artificiale. Pentru explicarea rezultatelor sale, Wahren a elaborat un model care se bazează pe prezumția unei rețele continue de fibre care permite transmiterea tensiunii prin punctele de contact (condiția ca această rețea să fie activă este legată de existența a cel puțin trei puncte de contact). Conform acestui model, nu există interacțiune între particule și mediu.

Un sistem mai detaliat asupra comportării reologice a suspensiilor de fibre a fost publicat de Atanasio, Bernini și Segré [111]. Domeniul de concentrație investigat, situat sub valoarea de 1% în greutate, a permis studierea formării incipiente a rețelei de fibre. Cercetătorii au găsit că, pentru fibre cilindrice cu un raport lungime/rază $a_r = l/r$ există două concentrații critice. Prima, $C_0 = 6/a_r^2$, peste care este posibilă o interacțiune dinamică între fibre, care nu mai pot să se miște independent și care are efect asupra contribuției particulelor la viscozi-

tatea sistemului. Cea de-a doua, $C_{v\,min} \approx 108\,\pi/a_r$, a fost calculată pe baza ipotezei că fiecare fibră are cel puțin trei puncte de contact cu alte fibre; peste valoarea acesteia este posibilă formarea unei rețele continui în care forțele pot fi transmise prin fibre și de la fibră la fibră. Această concentrație este de același ordin de mărime cu concentrația de sedimentare, C_s.

Sistemele testate au fost alcătuite din fibre celulozice naturale, reprezentînd o mare varietate de prelucrări, dispersate în sirop de glucoză 8%, de viscozitate ridicată, ceea ce a permis un grad de stabilitate înalt. Toate suspensiile investigate au prezentat comportare vîscoelastică, dar rezultatele experimentale nu au prezentat o concordanță satisfăcătoare cu modelul Wahren discutat anterior. S-a stabilit că modulul de forfecare G depinde nu numai de concentrație, ci și de lungimea fibrei și tipul acesteia.

12.5. INTERPRETAREA CINETICĂ A CURGERII NENEWTONIENE A SUSPENSIILOR

Majoritatea ecuațiilor de curgere, care exprimă relația $\tau - \dot{\gamma}$ au fost deduse pe baza datelor experimentale. Au fost efectuate, însă, și încercări de deducere a acestor ecuații, prin considerarea unor mecanisme de interacțiune.

Astfel, Goodeve [111, 112] a considerat că descreșterea viscozității unei suspensii cu viteza de forfecare se datorește distrugerii structurii interne, a legăturilor dintre particule, datorită creșterii vitezei de forfecare. Ecuația propusă de acesta are forma:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\theta}{\dot{\gamma}} \tag{12.62}$$

în care η_∞ reprezintă viscozitatea la viteză de forfecare infinită și este numită „viscozitate reziduală". Parametrul θ a fost introdus pentru a exprima proprietățile nenewtoniene ale sistemului. Analiza ecuației indică pentru θ semnificația lui τ_0.

Atît Goodeve, cît și mai tîrziu Gillespie [113, 114, 115] au explicat curgerea pseudoplastică și dilatantă printr-un mecanism de formare și distrugere a legăturilor dintre particule. Pentru sistemele care pot

Scanned with OKEN Scanner

fi caracterizate de un singur timp mediu de relaxare, Gillespie a propus o ecuație generală de forma:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{1 + \frac{N_\infty}{N_0} \beta_1 t \dot{\gamma}}{(1 + \beta_1 t \dot{\gamma})^2} \qquad (12.63)$$

în care N_0 reprezintă numărul de legături pe centimetru cub la viteza de forfecare zero;

N_∞ — numărul de legături pe centimetru cub la viteza de forfecare infinită;

β_1 — constanta de viteză pentru ruperea unei legături datorită forfecării, la viteza de forfecare egală cu unitatea.

În figura 12.26 este reprezentată mărimea $\eta - \eta_\infty / \eta_0 - \eta_\infty$, conform ecuației 12.63, funcție de $\beta_1 t \dot{\gamma}$, cu η_∞/η_0 ca parametru. După cum se vede din figură, atunci cînd $\eta_\infty/\eta_0 < 2$, viscozitatea sistemului descrește cu creșterea lui $\dot{\gamma}$ (comportare pseudoplastică).

În domeniul $1 < \eta_\infty/\eta_0 < 2$ viscozitatea nu crește, deși numărul de legături se mărește.

Pentru $\eta_\infty/\eta_0 > 2$ viscozitatea crește la început cu viteza de forfecare, dar numai pînă la o anumită limită, după care curgerea este pseudoplastică. Caracterul dilatant pe întreg domeniul apare la valori $\eta_\infty/\eta_0 = 10$.

Conform teoriei lui Gillespie, numărul de legături structurale într-un sistem dispers poate crește cu creșterea vitezei de forfecare, fără apariția dilatanței, cu condiția ca η_∞/η_0 să fie mai mic ca 2. Creșterea viscozității pînă la o anumită limită, urmată de scăderea acesteia poate fi explicată prin admiterea unei corelații între creșterea numărului de legături și, respectiv, descreșterea vieții legăturilor cu creșterea vitezei de forfecare.

Metzner și Whitlock [116] au observat că la concentrații ridicate suspensia are comportare dilatantă. De asemenea, la viteze de forfecare mici sistemul are comportare pseudoplastică, urmată de dilatanță bruscă la creșterea vitezei de forfecare (fig. 12.27).

La începerea forfecării suprafața supensiei pare a fi uscată și apare în mod evident o mărire a volumului sistemului. La particule de 0,1—1,0 μ diametru această mărire de volum se observă la $\varphi = 0{,}3 - 0{,}47$.

Explicația acestei tendințe de „uscare", general acceptată, constă în modificarea aranjamentului particulelor, în trecerea de la o împachetare mai strînsă la una mai deschisă care necesită o cantitate mai mare de lichid. După Gillespie, numărul interacțiunilor particulă-particulă este mai mare în aranjamentele cu împachetare mai deschisă.

Scanned with OKEN Scanner

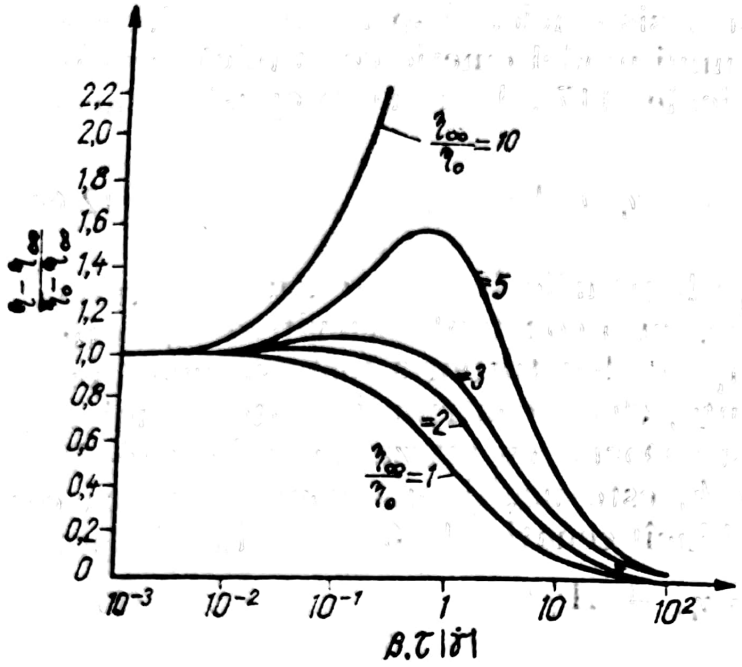


Fig. 12.26. Ilustrarea comportării reologice conform ec. 12.62.

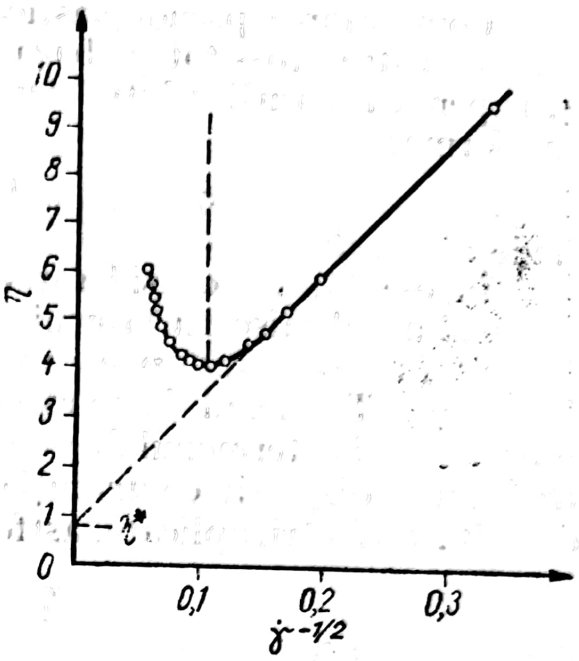


Fig. 12.27. Comportarea reologică a suspensiei de bioxid de titan în apă.

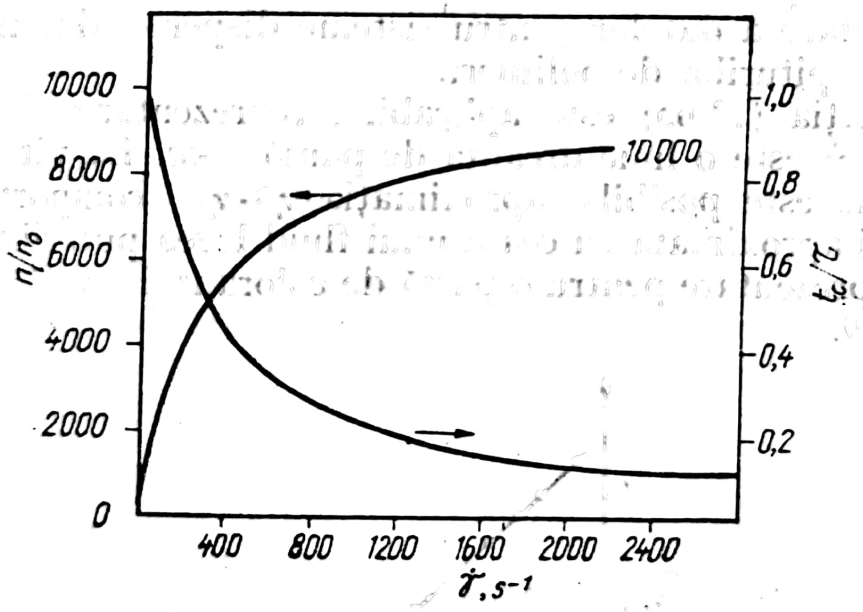


Fig. 12.28. Variația numărului de legături și a duratei medii a unei legături cu viteza de forfecare pentru o suspensie de policlorură de vinil (Vinnol) în dioctilftalat.

Variația numărului de legături și a duratei acestora pentru o suspensie de policlorură de vinil în dioctilftalat este prezentată în fig. 12.28 [114].

Se remarcă descreșterea duratei medii a unei legături cu creșterea vitezei de forfecare. Maximum-ul în curba de curgere se datorește descreșterii duratei legăturilor, care tinde să depășească ca importanță creșterea interacțiunilor dintre particule.

Scanned with OKEN Scanner

Comportarea pseudoplastică a sistemelor disperse a fost interpretată de către Cross tot pe baza unui model cinetic ce implică formarea și ruperea legăturilor între particule [117]. Ecuația propusă de acesta are forma:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)/(1 + \alpha\dot{\gamma}^m). \qquad (12.64)$$

unde $\alpha = k_1/k_0$

În esență, s-a considerat că legăturile între particule se formează ca rezultat al mișcării browniene, cu o constantă de viteză k_2, în timp ce constanta de viteză pentru ruperea legăturilor a fost exprimată prin: $k_0 + k_1\dot{\gamma}^m$. Termenul k_0 reprezintă, deci, contribuția datorită mișcării browniene, iar termenul $k_1\dot{\gamma}^m$ este asociat cu viteza de forfecare $\dot{\gamma}$. Pentru multe dispersii contribuția k_0 este neglijabilă comparativ cu cea datorită forfecării aplicate, astfel încît ecuația (12.64) se reduce la forma:

$$\eta = \eta_\infty + A\dot{\gamma}^m \qquad (12.65)$$

unde $A = \eta_0/\alpha$

Valoarea exponentului m variază în funcție de polidispersia mediului; pentru o suspensie monodispersă atinge valoarea limită de 1 (în forma inițială exponentul m avea valoarea 2/3). Ecuația (12.65) dă o bună reprezentare a datelor pentru sisteme disperse, dar nu se aplică soluțiilor sau topiturilor de polimeri.

Dacă ecuația (12.65) este aplicabilă, reprezentarea log $(\eta - \eta_\infty)$ funcție de log $\dot{\gamma}$ este o linie dreaptă de pantă $-m$. La viteze mici de forfecare, unde este posibilă aproximația $\eta \gg \eta_\infty$, comportarea sistemului poate fi aproximată cu cea a unui fluid legea puterii ($\eta \approx A\dot{\gamma}^{-m}$). O astfel de reprezentare pentru o pastă de colorant de cadă este redată în figura 12.29.

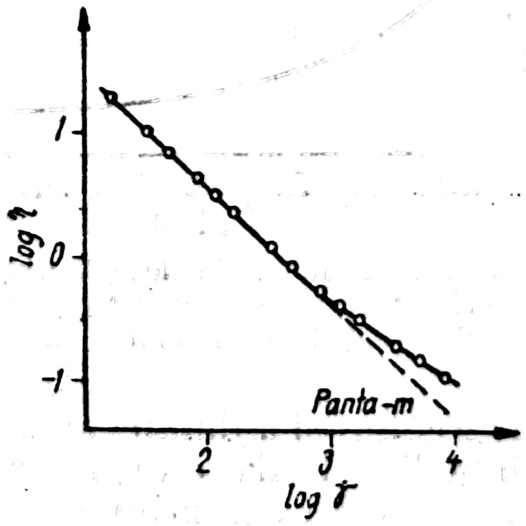


Fig. 12.29. Metoda de evaluare a exponentului m din panta curbei log η – log $\dot{\gamma}$ pentru o pastă de colorant de cadă.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația propusă de Cross pentru sistemele dilatante are forma:

$$\eta = \eta^* + (\eta_0 - \eta^*)\left(\frac{1 + \alpha'\dot{\gamma}^m}{1 + \alpha\dot{\gamma}^m}\right) \qquad (12.66)$$

Pentru deducerea acestei ecuații s-a considerat că, în cazul sistemelor dilatante, constanta de viteză pentru formarea legăturilor implică o contribuție suplimentară datorată forfecării aplicate, ce poate fi exprimată sub forma $k' + k_3\dot{\gamma}^m$. Constanta de viteză pentru ruperea legăturii este, ca și în cazul anterior, $k_0 + k_1\dot{\gamma}^m$. În relația (12.65), $\alpha' = k_3/k_2$, iar $\alpha = k_1/k_0$. La sistemele dilatante η_∞ își pierde semnificația, motiv pentru care a fost înlocuită în relația (12.66) cu viscozitatea de echilibru, η^*, datorată efectelor hidrodinamice.

Forma curbei reprezentată de ecuația (12.66) depinde de valorile relative ale parametrilor α, α', m și m'.

Astfel:

1) pentru $\alpha > \alpha'$, $m > m'$ — comportare de tip pseudoplastic;
2) $\alpha < \alpha'$, $m < m'$ — comportare de tip dilatant;
3) $\alpha < \alpha'$, $m > m'$ — comportare de tip dilatant la viteze mici de forfecare, cedînd locul comportării pseudoplastice;
4) $\alpha > \alpha'$, $m < m'$ — comportare de tip pseudoplastic la viteze de forfecare mici, cedînd locul dilatanței.

Trecerea de la pseudoplasticitate la dilatanță este evidentă în figura 12.27.

Din cele de mai sus se poate observa că o clasificare netă în fluide pseudoplastice și dilatante prezintă anumite limitări, în sensul că într-un domeniu de viteze de forfecare sistemul poate fi dilatant, iar în altul pseudoplastic.

12.6. EFECTE ELECTROVÎSCOASE ÎN REOLOGIA SUSPENSIILOR

Utilizarea suspensiilor apoase în practica industrială, în condiții prestabilite de pH sau în prezența cîmpului electric, a făcut necesară cunoașterea modului de variație a proprietăților reologice ale acestora în condiții de polarizare dînd impuls cercetărilor în acest domeniu [60, 118—129].

Scanned with OKEN Scanner

Originea efectelor electrovîscoase a fost discutată anterior (cap. 12.2 pag. 165). În cele ce urmează se va discuta modul în care aceste efecte acționează asupra proprietăților reologice ale suspensiilor.

În literatură au fost descrise trei efecte electrovîscoase [126]: efectul electrovîscos primar, efectul electrovîscos secundar și efectul electrovîscos terțiar.

Efectul electrovîscos primar apare datorită disipării de energie cauzată de distorsiunea stratului dublu care înconjoară particula suspendată. Efectul electrovîscos secundar apare datorită interacțiunilor dintre straturile duble care înconjoară particulele învecinate.

Datorită respingerii electrostatice dintre particule are loc o disipare de energie care determină creșterea viscozității. Acest efect crește considerabil cu creșterea concentrației particulelor. Efectul electrovîscos terțiar apare la coloizi datorită modificării formei acestora prin schimbarea sarcinii. Separarea celor trei efecte pe cale experimentală este, însă dificil de realizat.

În general, o suspensie coloidală de particule sferice, diluată, se comportă ca un fluid newtonian. Cu creșterea concentrației sau interacțiunilor dintre particule comportarea suspensiei se modifică. Prezența unei sarcini electrice la particulele aflate în suspensie impune anumite restricții energetice asupra poziției acestora. Supunerea la forfecare a unei suspensii formată din particule încărcate are ca rezultat modificarea simetriei stratului dublu. Interacțiunea dintre ionii din stratul electric și sarcina particulei se modifică, iar disiparea de energie care apare determină creșterea viscozității.

Contribuția electrostatică la viscozitate a fost studiată pentru prima oară în 1916 de către Smoluchowski [118], care a extins ecuația Einstein pentru o suspensie de particule sferice încărcate, propunînd o relație de forma:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2{,}5\,\varphi \left[1 + \frac{1}{k\eta_0 r^2} \left(\frac{\xi \epsilon}{2\pi} \right) \right]^2 \right\} \qquad (12.67)$$

în care k reprezintă conductivitatea specifică;
ϵ — constanta dielectrică a solventului;
ξ — potențialul electrocinetic.

Aceeași formă a ecuației a fost propusă ulterior de Krasny-Ergen [126], cu diferența unui factor numeric de 1,5 la numărător. Ambele ecuații au fost deduse pe baza prezumției că particulele sînt suficint de depărtate unele de altele, adică în soluții diluate, astfel încît să poată fi neglijată posibilitatea de interacțiune reciprocă.

Scanned with OKEN Scanner

Prin compararea ecuației Einstein cu ecuația (12.67), creșterea viscozității față de cea a solventului pur, pusă pe seama forțelor electrice, se observă a fi dată de expresia:

$$\frac{2{,}5\ \varphi}{k\eta_0 r^2}\left(\frac{\xi\epsilon}{2\pi}\right)^2$$

Ecuația (12.67) indică faptul că primul efect electrovîscos va fi apreciabil numai atunci cînd raza particulei nu depășește valoarea a cîteva sute de Angrstomi, ceea ce contrastează cu prezumția inițială a lui Smoluchowski că grosimea stratului dublu este mică comparativ cu mărimea particulei. Această contradicție dispare, totuși, la tării ionice mai mari de 0,01.

Mai tîrziu, Booth [127] a propus o ecuație a cărei concordanță cu datele experimentale s-a dovedit mai bună decît ecuația (12.67) și care prezicea o contribuție mai mică a efectelor electrovîscoase la η_{sp}:

$$\eta_{sp} = 2{,}5\ \varphi\left[1 + q_b\left(\frac{\epsilon\xi}{kT}\right)(1 + \mathrm{x}r^3)\,Z(\mathrm{x}r)\right] \qquad (12.68)$$

în care:

$$q_b = \frac{\epsilon kT\sum_1^i n_i z_i \rho_i}{r_0 e_c^2 \sum_1^i n_i z_i^2} \qquad (12.69)$$

ϵ_d = constanta dielectrică iar ξ este potențialul zeta.

În ecuația Booth au fost introduși termeni ce cuprind grosimea stratului dublu $(1/k)$, concentrația ionilor (n_i), valența ionilor, Z_i, coeficientul de frecare al unui ion i în faza continuă, ρ_i, sarcina elementară, $e_c \cdot Z(kr)$ este o funcție complexă de kr, cum ar fi $(1 + kr^2)$. Aceasta descrește pe măsură ce kr crește. În cazul în care kr este mic.

$$Z(kr) = \frac{1}{200\pi\ (kr)} + \frac{11(kr)}{3200\ \pi} \qquad (12.70)$$

astfel încît efectul electrovîscos contribuie în mare măsură la creșterea viscozității. Atunci cînd grosimea stratului dublu este mică, adică (kr) este mare

$$Z(kr) = \frac{1}{2}\pi(kr)^4$$

iar efectul electrovîscos este mic, deoarece în timpul forfecării nu are loc distorsiunea stratului dublu.

Scanned with OKEN Scanner

În aproximaţia Debye-Hückel pentru stratul dublu, inversul grosimii acestuia este dat de expresia:

$$K = (8\pi e_c^2 CZN/1000 \in kT)^{1/2} \qquad (12.70)$$

Astfel, mărimea kr este un parametru convenabil prin care se iau în consideraţie grosimea stratului dublu faţă de mărimea particulei.

Primele studii asupra celui de al doilea efect electrovîscos aparţin lui Harmsen şi colab. [131]. Mărimea acestui efect creşte proporţional cu φ^2. La valori constante ale lui φ acest efect creşte pe măsura descreşterii tăriei ionice, deoarece stratul dublu creşte şi măreşte probabilitatea de interacţiune dintre straturi.

Studiind efectul electrovîscos secundar la suspensii monodisperse de particule de polistiren (diametrul de 0,083; 0,557 şi, respectiv, 1,305 microni) în medii de diferite tării ionice, Schaller şi Humphrey [128] au constatat că acesta este mai puternic la suspensiile de particule cu cele mai mici dimensiuni ($d = 0{,}088$ μ).

Pentru toate suspensiile, relaţia viscozitate-concentraţie poate fi scrisă sub forma unei ecuaţii de tip Mooney (ec. 12.29):

$$\log \eta_r = \beta \frac{\alpha\varphi}{1 - \alpha\varphi} \qquad (12.72)$$

Atît α cît şi β s-au dovedit a varia cu tăria ionică a suspensiei. Termenul α poate fi interpretat ca o constantă de interacţiune şi poate fi considerat egal cu constanta a din ecuaţia Mooney. S-a găsit că, din considerente de împachetare, valoarea maximă a acesteia ar fi 1,91. Totuşi, valorile găsite de Schaller şi Humphrey sînt cuprinse între 0,635 şi 3,14. Valorile mai mari decît 1,91, consideră autorii, pot fi explicate tocmai prin natura efectului electrovîscos secundar. Atunci cînd grosimea stratului dublu creşte, în timp ce distanţa medie dintre particule se menţine constantă, interacţiunile electrice cresc. Valorile obţinute pentru β sînt situate între 0,302 şi 2,0. Comparativ cu ecuaţia Mooney, β este legat de factorul de aglomerare h prin relaţia $h = 2{,}303\ \beta\alpha$. În tabelul 12.9 sînt prezentate valorile α şi β şi variaţia acestora cu tăria ionică, pentru suspensia de particule cu $d = 0{,}088$ μ [129].

Tabelul 12.9

Valorile parametrilor α şi β din ecuaţia 12.71, pentru o suspensie de particule de polistiren ($\alpha = 0{,}088$ μ)

C, electrolitului (NaCl), mol/l	α	β	k_r	$(kr)^{-1}$
$2{,}7 \times 10^{-3}$	3,14	0,302	7,5	$1{,}3 \times 10^{-1}$
$3{,}5 \times 10^{-3}$	2,71	0,397	8,4	$1{,}2 \times 10^{-1}$
$5{,}0 \times 10^{-3}$	2,56	0,447	10	$1{,}0 \times 10^{-1}$
$3{,}1 \times 10^{-2}$	1,37	0,882	26	$3{,}9 \times 10^{-2}$
$1{,}0 \times 10^{-1}$	1,38	0,887	48	$2{,}1 \times 10^{-2}$

Scanned with OKEN Scanner

Efectele electrovîscoase au fost puse în evidență de majoritatea cercetătorilor care au studiat reologia latexurilor, în special a celor de polistiren, modele de coloizi cu particule sferice încărcate [59, 60, 61, 71].

În fig. 12.30 și 12.31 este prezentat efectul adăugării de electrolit asupra proprietăților reologice ale unui latex de polistiren. Se remarcă comportarea pseudoplastică și existența unei valori asimptotice de care viscozitatea se apropie [71].

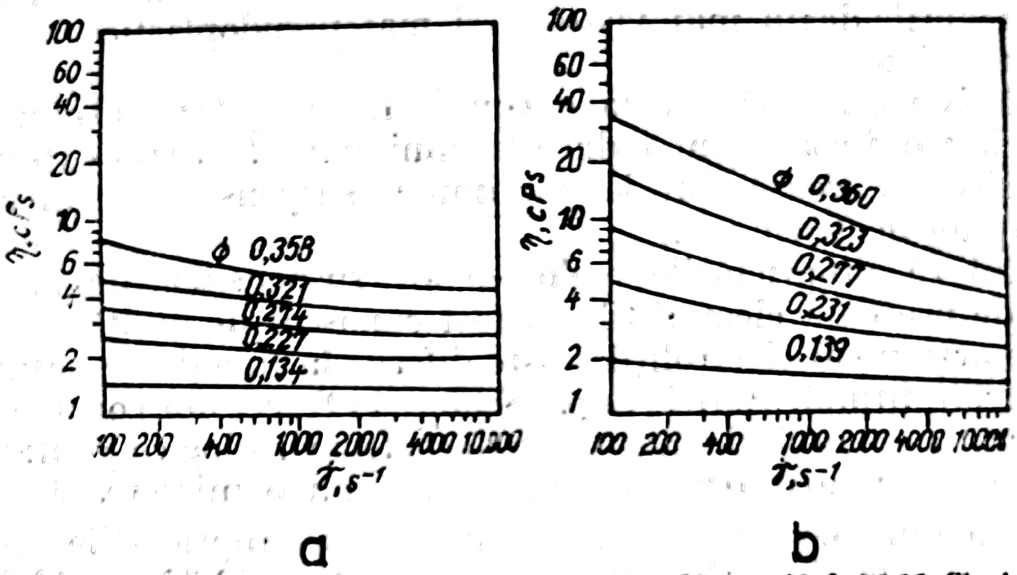


Fig. 12.30. Curbele de curgere ale latexului 5C, cu 10^{-2} M NaCl, la cinci concentrații ale solidului (*a*); aceleași curbe, cu 10^{-3} M NaCl, la cinci concentrații ale solidului (*b*).

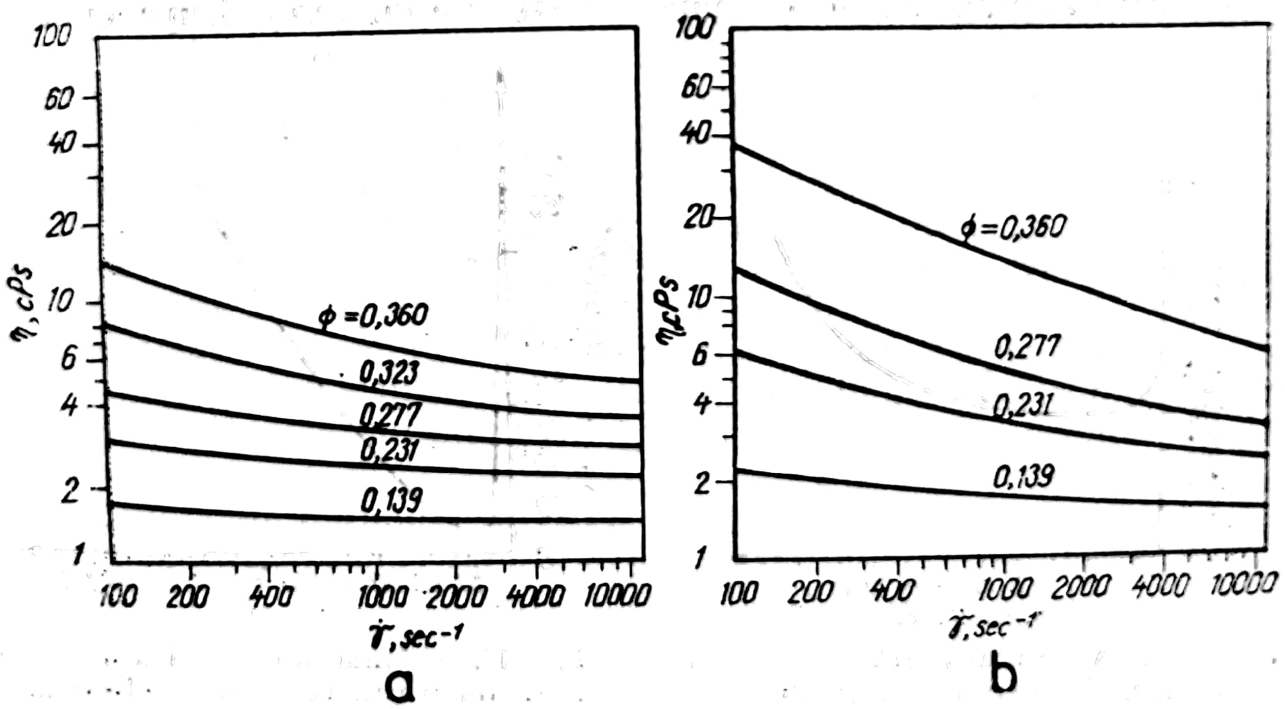


Fig. 12.31. Curbele de curgere ale latenului 5C, cu 10^{-2} M NaCl, la 5 concentrații ale solidului (*a*); aceleași curbe, fără NaCl, la patru concentrații ale solidului (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

S-a stabilit că viscozitatea la viteză de forfecare infinită (η_∞) (obținută prin extrapolarea $\eta(\dot{\gamma})$ funcție de $1/\dot{\gamma}$ la $1/\dot{\gamma} = 0$ este dependentă numai de concentrația solidului, nu și de concentrația electrolitului. Pe de altă parte, η_0 depinde atît de concentrația solidului cît și de cea a sării.

Independența lui η_∞ de concentrația sării indică faptul că efectele potențialului de interacțiune a particulelor asupra viscozității se anulează la viteză de forfecare mare. Rezultatele experimentale atestă faptul că latexurile devin mai vîscoase și mai pseudoplastice pe măsura scăderii tăriei ionice.

După Krieger [133] există o concentrație a electrolitului la care efectele electrovîscoase sînt reduse la minimum. În cazul extrem, cînd efectele electrovîscoase sînt la maximum, suspensia are un efort de curgere (prag de tensiune).

Faptul că proprietățile reologice ale suspensiilor de argilă sînt afectate de prezența electroliților a fost cunoscut de multă vreme, dar modul de acțiune al electroliților este diferit, în funcție de natura argilei și a electrolitului. Astfel, după Schön [119], cei doi constituenți ai electrolitului, cationii și anionii, produc efecte reologice contrare; cationii măresc viscozitatea, în timp ce anionii o micșorează.

Un exemplu concludent de modificare a proprietăților reologice prin adăugare de electrolit este ilustrat în fig. 12.32 și 12.33 [39]. Suspensiile concentrate de argilă se comportă ca sisteme Bingham. Efectul principal al adăugării de electrolit în suspensie este acela de modificare a pragului de tensiune (efortul de curgere). După cum se

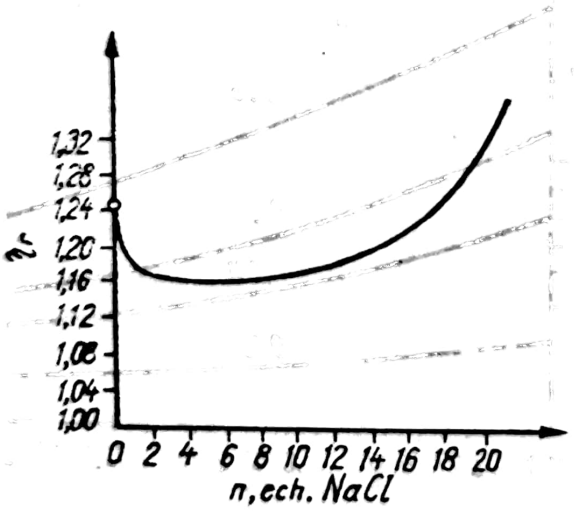


Fig. 12.32. Viscozitatea relativă a unei suspensii de bentonită sodică, funcție de cantitatea de electrolit adăugată.

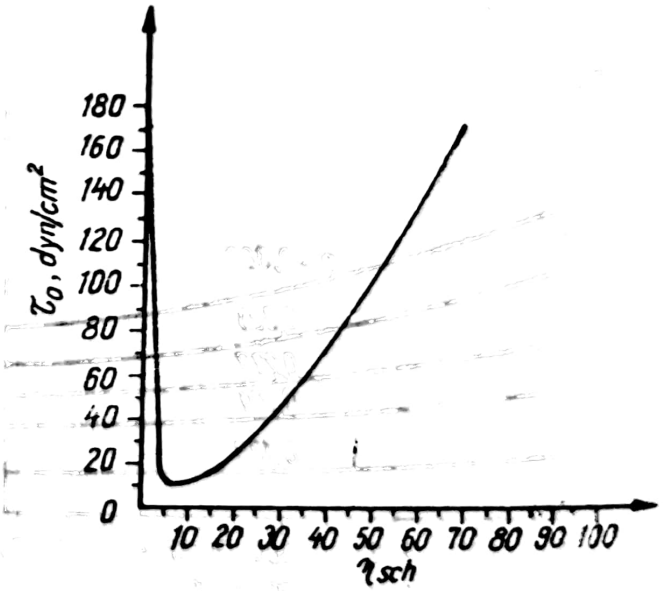


Fig. 12.33. Variația pragului de tensiune Bingham pentru suspensia de bentonită sodică, în funcție de cantitatea de sare adăugată.

Scanned with OKEN Scanner

vede în cele două figuri, adăugarea a cîţiva miliechivalenţi pe litru de clorură de sodiu produce o descreştere a viscozităţii relative şi o descreştere foarte pronunţată a efortului de curgere Bingham. La continuarea adăugării de electrolit, ambele mărimi încep să crească treptat. La o concentraţie foarte ridicată a electrolitului, efortul de curgere are din nou tendinţa să scadă (această tendinţă nu este prinsă în figură).

Nu toate suspensiile de argilă prezintă totuşi aceeaşi comportare cu cea a suspensiilor de bentonită sodică. De exemplu, suspensiile de caolinit nu prezintă acea creştere de după scădere. Cauza acestei comportări pare a fi de natură internă.

Într-un studiu asupra sedimentării şi proprietăţilor reologice ale suspensiilor floculate de caolinit (sare de sodiu) Gilde şi colaboratorii [133] relatează că adăugarea unei mici cantităţi de clorură de sodiu determină creşterea marcantă a efortului de curgere şi tendinţa de creştere se menţine la creşterea concentraţiei electrolitului.

La suspensia de caolinit (H), interacţiunea cu electroliţii puri se manifestă diferit; în cazul adăugării de KCl viscozitatea plastică creşte treptat, iar apoi scade; la adăugare de $CaCl_2$ viscozitatea scade continuu. în timp ce cu $Al(NO_3)_3$ are loc o creştere mică urmată de o scădere treptată. Încercările efectuate cu polielectroliţi [40] au indicat că în cazul poliacrilatului de sodiu viscozitatea suspensiei de caolinit H scade continuu, iar apoi creşte brusc, în timp ce adăugarea de fosfat sodic de amiloză determină o scădere continuă a viscozităţii. În toate cazurile viscozitatea a fost mai mică decît cea a suspensiei iniţiale (fără electrolit).

Investigarea electroreologică a suspensiilor nu priveşte însă numai efectul *p*H-ului, ci şi cel al cîmpului electric sau ambele efecte combinate.

Întrucît aplicarea unui cîmp electric poate modifica în mare măsură proprietăţile structurale ale unui sistem dispers, este necesară cunoaşterea modului în care variază viscozitatea acestuia. Interesează în mod special posibilitatea creşterii considerabile a viscozităţii (de 10^2—10^3 ori) prin aplicarea unui cîmp electric adecvat [134]. Efectele cîmpului electric asupra comportării reologice a suspensiilor au fost explicate pe baza a diferite mecanisme care includ electroforeză, formarea de agregate sau lanţuri de particule, orientarea grupelor moleculelor etc.

Rezultatele obţinute de Klass şi Martinek [135] cu suspensii de titanat de calciu şi silice au fost explicate de aceştia prin distorsionarea stratului dublu din jurul particulelor, de către cîmpul electric, ceea ce determină interacţiuni repulsive şi o viscozitate crescută. Parametrii cei mai importanţi au fost consideraţi a fi proprietăţile stratului dublu, conductibilitatea mediului de suspensie şi distanţa dintre particule. Faptul că viscozitatea suspensiei de titanat de calciu a fost mai mică decît cea a suspensiilor de silice, deşi titanatul de calciu are o constantă

Scanned with OKEN Scanner

dielectrică mult mai mare, pare a indica că proprietățile dielectrice ale materialului suspendat prezintă o importanță mai mică.

Investigînd comportarea particulelor în cîmp de forfecare și cîmp electric, Chaffey și Mason [123] au aplicat un cîmp electric perpendicular pe planele de forfecare. Aceștia au remarcat că pentru particulele aproape sferice viscozitatea crește treptat de la cîmpuri electrice joase la cîmpuri înalte, atingînd valoarea limită la cel mai înalt cîmp electric.

În cazul particulelor alungite viscozitatea descrește cu intensitatea cîmpului electric, atingînd un maximum lîngă cîmpul critic pentru împiedecarea rotației după care crește cu creșterea cîmpului electric pînă la o valoare limită. Rezultatele obținute au fost explicate de autorii mai sus citați pe baza unui mecanism ce consideră inducerea de către cîmpul electric a unui dipolmoment al particulelor care alterează mișcarea acestora în timpul forfecării și determină variația viscozității.

Variația viscozității unei suspensii de pigmenți (Rutile TiO_2, $d = 1 - 3$ μm) cu *p*H-ul și cîmpul electric este prezentată în figura 12.34, *a*, *b*. Se remarcă faptul că viscozitatea suspensiei este afectată în același mod cu creșterea cîmpului electric și modificarea valorii *p*H-ului. Stabilirea unei corelații între viscozitate și intensitatea cîmpului electric este o problemă importantă, dar obținerea unei relații matematice care să lege toate variabilele este dificil de obținut. Pentru un domeniu

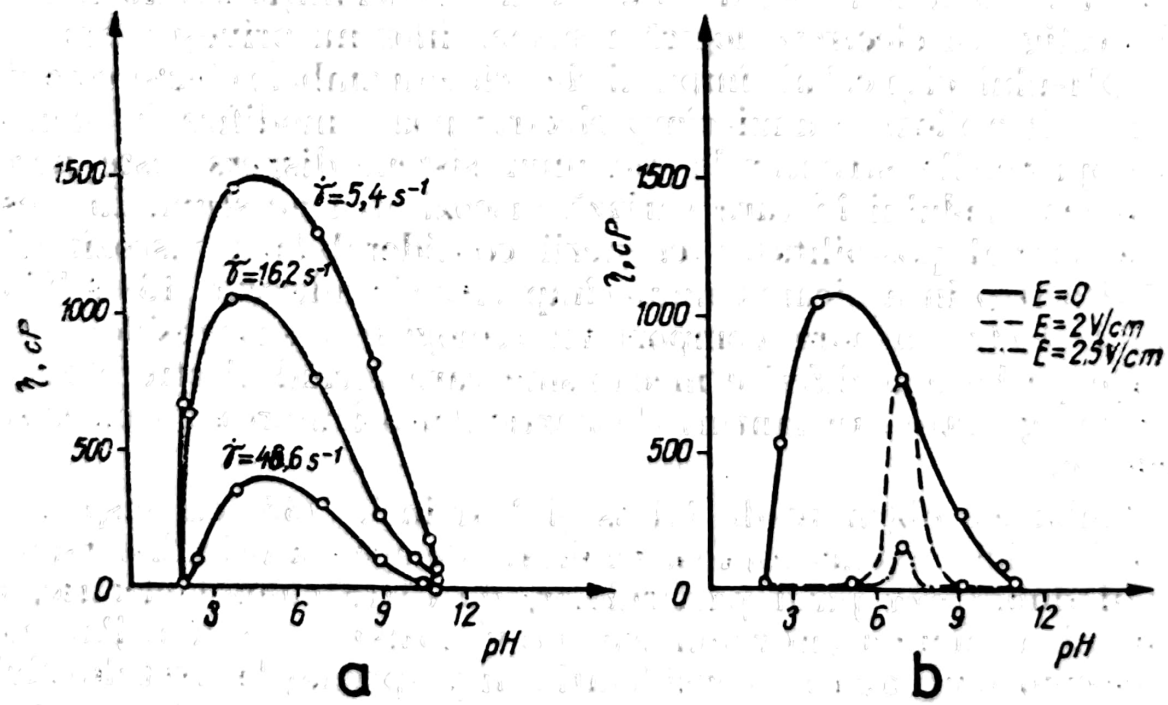


Fig. 12.34. Variația viscozității unei suspensii de pigment (Rutil TiO_2) cu *p*H-ul la diferite viteze de forfecare (*a*) și la diferite intensități ale cîmpului electric (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

de pH cuprins între 4 și 8 Dardai și Magyarits [129] au propus o formulă de calcul a viscozității de forma:

$$\frac{\eta_0^{1/2}}{\eta_{min}} = A \cdot \frac{\varepsilon}{u \cdot \log \dot{\gamma}} \qquad (12.73)$$

în care u reprezintă viteza de migrare electroforetică;
A — constantă caracteristică materialului suspendat, dar domeniul rămîne deschis cercetărilor viitoare.

12.7. COMPORTAREA REOLOGICA A SUSPENSIILOR FLOCULATE. TIXOTROPIA SUSPENSIILOR

Din cele discutate în cuprinsul acestui capitol se poate observa că mecanica interacțiunii dintre particulele solide dispersate în lichide a fost foarte mult studiată, atît teoretic cît și experimental. Rezultatele acestor studii au indicat că atît viscozitatea cît și viteza de depunere a particulelor de forme simetrice, suficient de mari pentru a deveni posibilă eliminarea tuturor celorlalte forțe, cu excepția celor de natură hidrodinamică, pot fi exprimate ca funcții simple de fracția de volum a solidului și viscozitatea mediului de suspensie, respectiv de viteza de depunere a unei singure particule date de legea lui Stockes. Pe măsura scăderii mărimii particulei apar însă alte forțe de natură fizico-chimică, a căror importanță crește cu scăderea dimensiunilor.

Deoarece una sau mai multe dimensiuni ale particulei liofobice sînt reduse la mărime aproape coloidală, forțele fizico-chimice devin importante și pot avea ca rezultat creșterea interacțiunii particulă particulă și particulă-fluid. O forță de atracție poate cauza o aglomerare a particulelor în flocoane sau aglomerate. În această situație, evaluarea teoretică a mecanicii interacțiunii particulă-particulă și particulă-fluid este mult mai complicată. Forțele de natură coloidală devin importante pe măsură ce una sau mai multe dimensiuni ale particulei sînt reduse sub 5—10 μ. În absența unui electrolit stabilizator, în suspensiile cu astfel de particule se observă formarea de flocoane. Un flocon poate fi considerat ca un ciorchine tridimensional, de formă neregulată, de particule în contact, în care se mai poate recunoaște forma inițială a particulei. Forțele atractive modifică mult proprietățile de curgere ale suspensiei, iar formarea flocoanelor micșorează viteza de sedimentare.

Scanned with OKEN Scanner

Problema formării floconului în suspensii de particule de alte forme decît cele sferice este mai dificilă. De exemplu, fenomenele de floculare-defloculare în suspensiile de argilă sînt mult mai complexe decît în alte suspensii. Deoarece particulele de argilă sînt, din punct de vedere geometric, plăci plane, subțiri și late, pot apare trei moduri diferite de asociere a particulelor: margine-margine, față-față și margine-față. Asocierea față-față conduce la formarea unei plăci mai groase, în timp ce asocierea margine-margine sau margine-față are ca rezultat crearea unei matrice voluminoase. Aceste două ultime cazuri conduc, de fapt, la formarea de flocoane și influențează comportarea la curgere a suspensiei.

Tixotropia este recunoscută prin existența unui histerezis al curbei de curgere, 0— curba ascendentă pentru valori crescătoare ale τ (sau $\dot{\gamma}$) și 0 — curba descendentă de la valori mari ale τ (sau $\dot{\gamma}$) spre valori mici ale acestora; cele două curbe nu coincid.

În tixotropia normală, curba descendentă este situată pe partea ce corespunde unei tensiuni de forfecare mai mici; viscozitatea descreşte, deci în timpul forfecării. Atunci cînd curba descendentă se situează pe partea tensiunii de forfecare mai mari, este vorba de antitixotropie sau reopexie. Apariția curbei histerezis nu este corelată cu faptul dacă curgerea este pseudoplastică sau dilatantă. Variația tensiunii de forfecare τ cu modificarea vitezei de deformare $\dot{\gamma}$ pentru un material tixotropic ideal, supus la cicluri de forfecare crescătoare și descrescătoare este reprezentată în figura 12.35.

Materialul este adus din starea arbitrară inițială A, la timpul de odihnă t_0 și viscozitate η_1 la viscozitate η_2 în starea β la timpul t_1 și supus

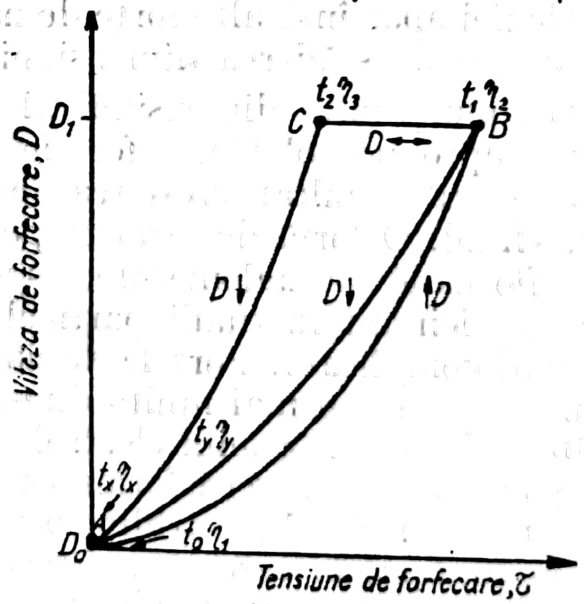


Fig. 12.35. Variația tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare pentru un material tixotropic ideal.

Scanned with OKEN Scanner

la forfecare cu viteză de forfecare continuu crescătoare. În ciclul ABA materialul este readus la starea inițială A cu viscozitate η_1 după ce forfecarea este redusă la zero în timpul repaosului. În ciclul $ABCA$ materialul tixotropic, după ce atinge starea B este supus la viteza de forfecare constantă atinsă inițial la timpul t_1 pînă cînd viscozitatea scade la η_3 la timpul t_2. Viteza de forfecare este apoi descrescută continuu pînă la zero, la timpul t, atunci cînd viscozitatea este η. În sfîrșit, sistemul este lăsat să se odihnească pînă cînd, după un timp suficient, este atinsă starea inițială A cu viscozitatea η_1. Tixotropia este observată în special la suspensiile concentrate de particule ce floculează și este rezultatul unui complex proces de modificare a gradului de floculare a particulelor datorită curgerii și recuperarea viscozității în repaos.

Structura internă a sistemelor disperse formate prin coagulare este distrusă de tensiunea de forfecare datorită curgerii. Viteza de destrucție este în general mult mai mare decît viteza de refacere a structurii datorită mișcărilor termice din repaos. În consecință, atunci cînd o suspensie este lăsată să curgă un timp mai îndelungat, cu o viteză de forfecare mai mare, pentru a provoca o destrucție, iar apoi este lăsată să curgă mai lent, se poate observa recuperarea treptată a viscozității.

Studii ample asupra tixotropiei suspensiilor de pigmenți au fost publicate de Dintenfass [137—143]. În studiile sale cantitative acesta a subliniat importanța stabilirii stărilor de echilibru ale curgerii ca puncte de referință pentru a face comparații între modificările proprietăților reologice în timp. Aceasta furnizează condiții de referință cu o istorie controlată, o necesitate de bază pentru investigarea materialelor tixotropice, ale căror proprietăți reologice nu depind numai de variabilele tensiune și viteză de forfecare ci și de istoria forfecării. În investigațiile sale Dintenfass a utilizat conceptul de „timp de recuperare", definit ca timpul necesar pentru ca materialul forfecat să atingă o viscozitate constantă nouă, la atingerea echilibrului, după o variație bruscă a vitezei de forfecare de la o valoare mai mare, unde fusese atins deja un echilibru, la una mai mică.

Timpul de recuperare tixotropică astfel definit prezintă avantajul că este o proprietate măsurabilă după ce sistemul tixotropic a fost adus la o stare bine definită a vitezei de forfecare, la care este menținut pînă la distrugerea istoriei anterioare. Timpul de recuperare astfel măsurat se referă la o stare finală, de condiție reologică bine definită, în care procesele de recuperare sînt la echilibru, la o viteză de forfecare specificată. Pentru suspensiile de pigmenți în solvenți organici folosite, Dintenfass a stabilit că există o valoare limită a forfecării, peste care continuarea forfecării nu mai are nici un efect asupra viscozității și a definit-o ca „viteză de forfecare critică".

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, au fost introduse noțiunea de suspensii expandate și comprimate. Definirea acestora s-a făcut în termeni de volumul de sedimentare redus al suspensiei F_r, definit ca volumul de sedimentare într-un lichid de suspendare de viscozitate 1 cSt.

Acest volum de sedimentare este mai mic decît 1 în cazul suspensiilor expandate, cel mult egal cu unitatea. În astfel de sisteme timpii de recuperare descresc pe măsură ce concentrația pigmentului crește, la un același grad de floculare al suspensiei.

Suspensiile comprimate, pe de altă parte, sînt caracterizate de valori F_r mai mari ca 1, adică volumul de sedimentare în condițiile experimentale este mai mare decît volumul probei inițiale. Aceasta înseamnă că flocoanele de pigment nu pot să-și atingă mărimea potențială datorită lipsei de spațiu. În acest mod, gradul real de floculare în sistemul comprimat este mai mic decît gradul potențial de floculare.

Studiul reologic al suspensiilor concentrate de pigmenți în lichide newtoniene, ca toluenul, uleiul de parafină, glicerina, a evidențiat faptul că timpul de recuperare depinde de concentrația pigmentului, gradul de floculare al acestuia, volumul de sedimentare, viscozitatea fazei lichide și temperatură.

Recuperarea tixotropică este rapidă în domeniul de viteze de forfecare ridicate și relativ lentă în cele de viteze de forfecare mici. Timpul de recuperare descrește cu creșterea concentrației pigmentului și cu creșterea gradului de floculare, atît timp cît suspensia rămîne în regiunea sistemului expandat și este întotdeauna proporțional cu viscozitatea mediului de dispersie.

Efectul temperaturii este dublu; pe de o parte, timpul de recuperare descrește datorită descreșterii viscozității fazei lichide, pe de altă parte printr-o creștere a gradului de floculare.

Ecuația propusă de Dintenfass pentru timpul de recuperare tixotropică între nivelele de viteze de forfecare γ' și γ'' are forma [143]:

$$t_{\dot{\gamma}}^{\dot{\gamma}''} = C\eta_v \frac{1}{F_\infty} \cdot \frac{1}{\beta^3(\beta - 1)} \left[\left(\log \frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}'} \right)^3 - \left(\log \frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}''} \right)^3 \right] \qquad (12.74)$$

unde: C este o constantă ce depinde de forma și mărimea particulelor precum și de densitate;
β — gradul de floculare al particulelor de pigment $= F_0/F_\infty$;
F_0 — volumul de sedimentare în repaos, exprimat ca fracția de volum a probei inițiale;
F_∞ — volumul de sedimentare al suspensiei de pigment la dispersia totală a pigmentului (defloculare);
$\dot{\gamma}_c$ — viteza de forfecare critică;
η_v — viscozitatea mediului de dispersie, în unități cinematice.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea ariei buclei histerezis poate fi considerată, de asemenea, ca un posibil criteriu de apreciere a tixotropiei. Aceasta deoarece este de așteptat ca toate materialele tixotropice să prezinte o buclă histerezis a curbei de curgere obținută la viteze la forfecare crescătoare și descrescătoare. Cu toate acestea, dificultatea de măsurare exactă, rapiditatea determinărilor, limitează posibilitatea de obținere cu exactitate a buclei histerezis. Limitarea utilizării acestui criteriu este generată și de viteza de recuperare a proprietăților vîscoase extrem de mică a unor sisteme disperse.

12.8 EFECTE SPECIFICE ÎN REOLOGIA SUSPENSIILOR

Studiul comportării reologice a suspensiilor în vîscozimetre cu capilară a evidențiat faptul că, pentru diferite dimensiuni ale tubului capilarei, se obțin curbe de curgere diferite. Faptul a fost explicat prin prezența unor așa numite „pierderi de intrare" și a „efectului de perete", (sau efecte de capăt), care apar la curgerea unei suspensii printr-o conductă, datorită unui gradient de presiune [144—149]. La intrarea suspensiei în capilară dintr-un rezervor mai larg, are loc o deformare a probei, care poate fi echivalată cu creșterea lungimii efective a capilarei de la L la $L + \Delta L$, unde $\Delta L = nR_c$ (R_c fiind raza capilarei, iar n o constantă cu valori cuprinse între 0 și 1,2). La lungimi mari ale conductei, adică pentru rapoarte lungimea capilarei/rază de peste 200/1 efectul de capăt (sau de intrare) devine mai puțin important.

Atunci cînd o suspensie este forțată să treacă printr-o conductă de rază R și lungime L, sub un gradient de presiune ΔP, tensiunea de forfecare aparentă la perete este dată de relația:

$$\tau_a = \frac{R\,\Delta P}{2L} \tag{12.75}$$

iar viteza de forfecare aparentă, de relația:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \tag{12.76}$$

în care Q reprezintă debitul volumetric.

Scanned with OKEN Scanner

Relația (12.76) se aplică numai fluidelor newtoniene. Pentru fluidele nenewtoniene se poate aplica relația Mooney-Rabinovici:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{n}\right)\frac{Q}{\pi R^3} \tag{12.77}$$

unde n reprezintă panta curbei obținută prin reprezentarea tensiunii de forfecare funcție de viteza de forfecare în coordonate logaritmice:

$$n = \frac{d \log \tau}{d \log \dot{\gamma}} \tag{12.78}$$

Ecuația (12.75) se aplică atît fluidelor nenewtoniene cît și celor newtoniene. Totuși, datorită efectelor de intrare, presiunea totală aplicată, ΔP_t, poate fi considerabil mai mare decît căderea de presiune de-a lungul conductei, ΔP_v. Aceasta conduce la valori eronate ale lui τ, calculate cu ecuația (12.75), care, în cazul suspensiilor foarte concentrate, pot fi considerabile, chiar la conducte cu un raport L/R relativ mare.

Efectele de intrare reprezintă căderea de presiune necesară pentru a determina variația bruscă a profilului de viteză, la trecerea suspensiei dintr-un rezervor larg într-o conductă. Aceasta determină o perturbație a modelului de curgere care se extinde de-a lungul unei anumite lungimi a conductei, înainte de a se atinge un profil de viteză caracteristic. Astfel, presiunea totală ΔP_t exercitată asupra suspensiei în rezervor, poate fi considerată ca fiind formată din două componente: (1) căderea de presiune necesară pentru a menține o curgere vîscoasă în conductă (ΔP_v) și căderea de presiune legată de efectele de intrare și, în mai mică măsură, de pierderile de energie cinetică, ΔP_c.

$$\Delta P_t = \Delta P_v + \Delta P_c \tag{12.79}$$

În acest caz, introducînd expresia pentru ΔP în ecuația (12.75) se obține:

$$\tau_a = \frac{R\Delta P_v}{2L} = \frac{R(\Delta P_t - \Delta P_c)}{2L} \tag{12.80}$$

Pierderile datorate efectelor de intrare au fost determinate de Jasztrebski [77] pentru suspensii apoase de caolinit (figura. 12.36) dintr-o reprezentare ΔP_f funcție de L/R pentru conducte de lungimi diferite, dar aceeași rază, la diferite debite volumetrice.
Valorile ΔP_c au fost obținute prin extrapolare, la $L/R = 0$, ca ordonată la origine.

Scanned with OKEN Scanner

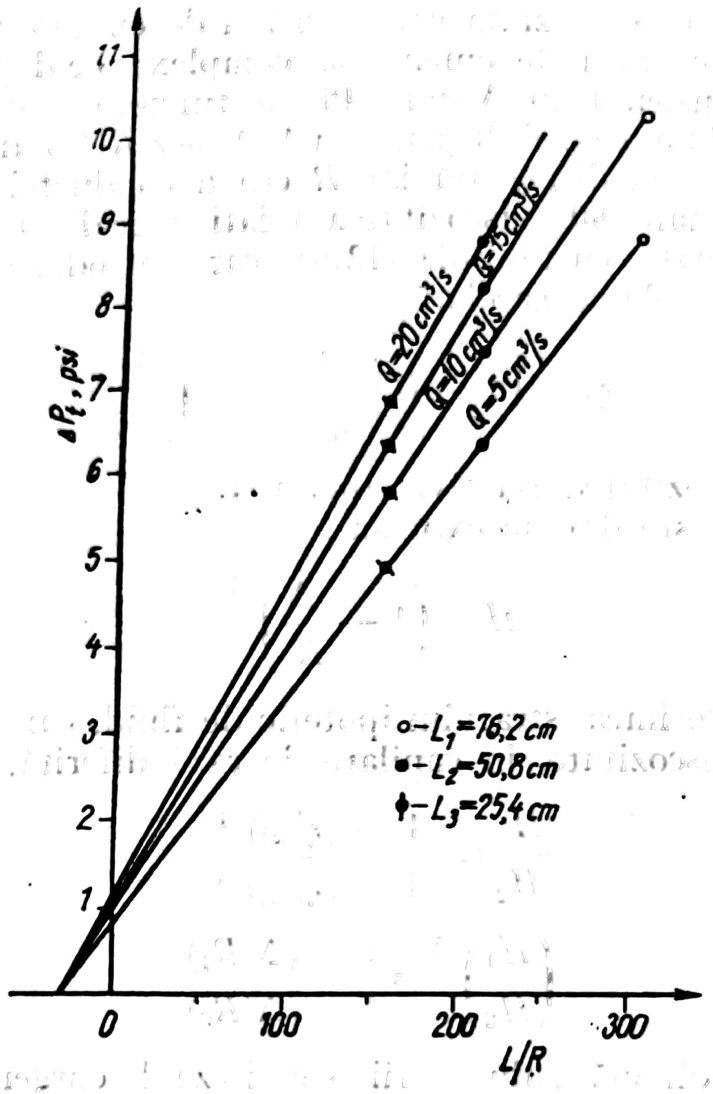


Fig. 12.36. Determinarea grafică a pierderilor de intrare pentru o suspensie apoasă de caolinit (30%).

La intrarea suspensiei într-o conductă se poate observa şi o tendinţă a fazei dispersate de a migra spre axa conductei a cărei consecinţă este o fluctuaţie de concentraţie pe direcţia radială, cu o scădere marcantă a concentraţiei fazei disperse în straturile adiacente peretelui. Acest fenomen este determinat de o interacţiune între peretele capilarei, particulele solide suspendate şi moleculele fluidului de imersie. În această regiune faza continuă se comportă, la viteze mici de forfecare, ca un agent de lubrefiere, pe care alunecă faza dispersată. Pentru un sistem complet dispersat, alunecarea pare a fi cauzată de o neregularitate a concentraţiei particulelor disperse, care este mai mică la suprafaţa peretului decît în oricare alt punct din direcţia radială. La sistemele

Scanned with OKEN Scanner

floculate, totuşi, care prezintă caracteristici de curgere în bloc, alunecarea poate fi cauzată de fenomene mai complexe, ce depind de natura reologică a suspensiei. După Vand [148] efectul net este o creştere a concentraţiei de volum a fazei disperse cu $1/(1 - r/R)^2$, r fiind raza particulei solide din faza dispersată iar R cea a conductei (capilarei).

După Sherman [90] viscozitatea relativă reală a unei suspensii poate fi determinată cu formula (12.81) care introduce o corecţie (H) pentru viscozimetrele cu capilară:

$$\eta_{ir} = \left[1 + H\left(\frac{1}{\eta_{ir(a)}} - 1\right)\right]^{-1} \tag{12.81}$$

unde $\eta_{ir(a)}$ — viscozitatea relativă aparentă.

Factorul H este dat de expresia:

$$H = \left(1 - \frac{\Delta}{R_c}\right)^{-4} \tag{12.82}$$

în care Δ este grosimea stratului ipotetic de fluid, care se deduce prin măsurători de viscozitate în capilare de rază diferită, R_1 şi R_2

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{1 - (\eta^1_{ir(a)})^{-1}}{1 - (\eta^2_{ir(a)})^{-1}} \tag{12.83}$$

$$\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^{-4} = \frac{1 - (\Delta/R_1)}{1 - (\Delta/R_2)} \tag{12.84}$$

Consecinţa directă a alunecării este viteza de curgere prin conductă mai mare, comparativ cu cea care ar fi în absenţa alunecării. Datorită acestui fapt, ecuaţia care dă valoarea $\dot{\gamma}$ (12.77) trebuie să fie modificată cu corecţia necesară. După Jastrzebski forma modificată a ecuaţiei (12.77) este:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n + 1}{n}\right)\left(\frac{Q_c}{\pi R^3}\right) \tag{12.85}$$

unde Q_c este valoarea corectată a debitului volumetric:

$$Q_c = Q - \pi R \tau \beta_c \tag{12.86}$$

unde $\beta_c = \beta R$ este coeficientul de alunecare corectat, independent de raza conductei;

$\beta = \frac{u_a}{\tau}$ — coeficient de alunecare;

u_a — viteza de alunecare.

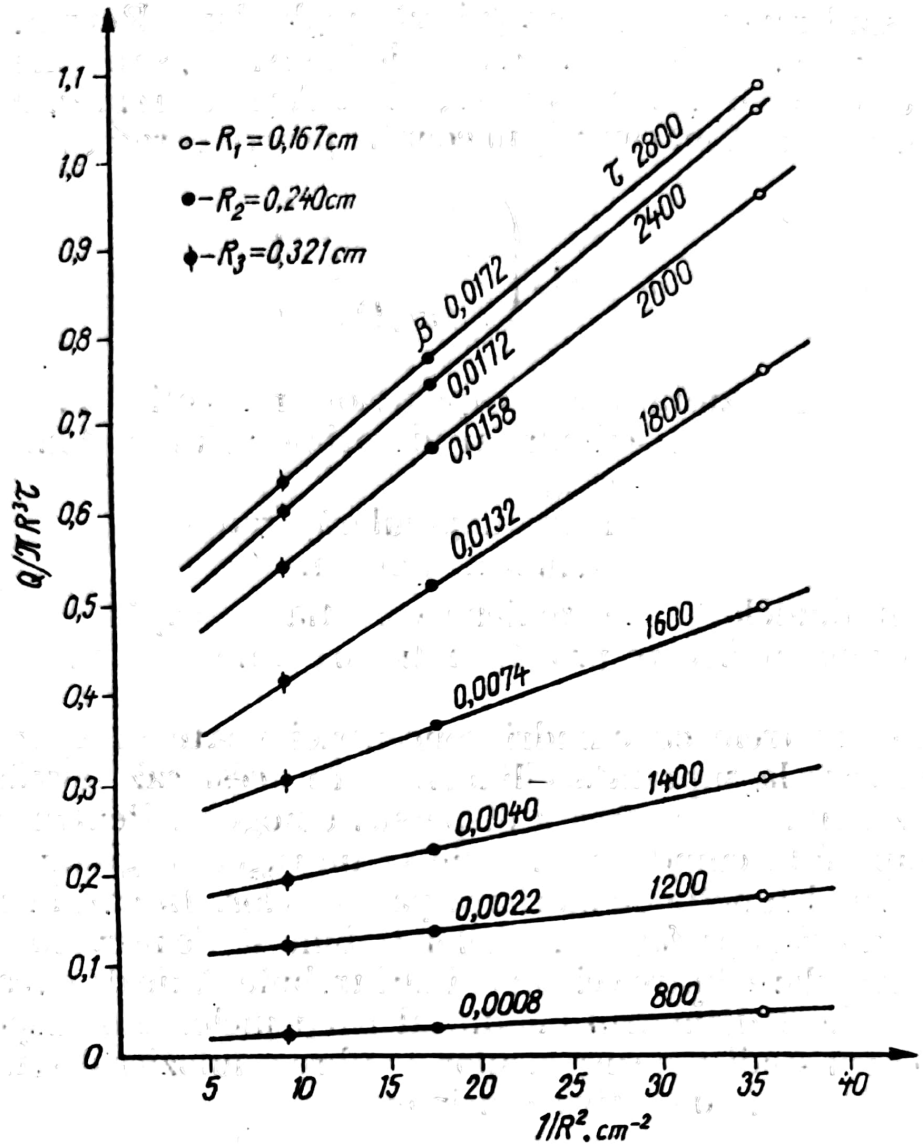


Fig. 12.37. Determinarea coeficientului de alunecare pentru o suspensie de caolinit 30%; $L = 76,2$ cm.

Autorul mai sus citat a determinat valoarea coeficientului de alunecare pe cale grafică (figura 12.37), ca panta dreptelor obținute din reprezentarea $Q/\pi R^3\tau$ funcție de $1/R$ la valori τ constante.

La viscozimetrele cu cilindri concentrici efectele de capăt prezintă importanță în special în curgerea nenewtoniană, deoarece viteza de forfecare la capetele cilindrului interior este mai mică decît în spațiul inelar dintre cei doi cilindri. Astfel, viscozitatea este mai mare la capetele cilindrului interior.

Cînd capătul superior al cilindrului interior nu este acoperit cu probă, efectul datorat forțelor ce acționează pe capătul inferior poate fi determinat variind lungimea cilindrului inferior care este imersat în

probă și găsind raportul torsiune/viteză unghiulară. Reprezentînd grafic acest raport în funcție de adîncimea de imersie h_c, se obține o dreaptă a cărei intersecție cu axa h_c este negativă. Aceasta reprezintă corecția care trebuie adăugată mărimii h_c în ecuația pentru curgerea newtoniană:

$$\eta = G_T \left(\frac{\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}}{4\pi h_c \Omega_a} \right) \tag{12.87}$$

unde R_1 și R_2 reprezintă razele capilarelor, respectiv razele celor doi cilindri ai viscozimetrului cu cilindri concentrici;

Ω_a — viteza unghiulară, rad/s;

G_T — torsiunea, dyn/cm.

În cazul fluidelor nenewtoniene corecția de capăt trebuie să fie determinată pentru fiecare probă, la fiecare valoare a vitezei unghiulare folosite.

La viscozimetrele cu cilindri concentrici poate să apară, de asemenea, alunecare la suprafața cilindrilor. În acest caz se măsoară viscozitatea fazei fluide și nu cea a dispersiei omogene. Pentru prevenirea alunecării suprafața cilindrilor trebuie să fie rugoasă, gradul de rugozitate necesar fiind funcție de mărimea particulelor. În cazul suspensiilor de particule mari suprafața cilindrilor trebuie să fie nervurată, iar lățimea porțiunii inelare dintre cei doi cilindri trebuie să fie de circa 10—100 ori mai mare decît diametrul maxim al particulelor din suspensie. De exemplu, pentru studierea suspensiilor de fibre celulozice distanța dintre cilindri trebuie să fie de cîțiva centimetri.

BIBLIOGRAFIE

1. THOMAS G.G. Ing. Eng. Chem., 55 (11), 18, 1963.
2. BHATTACHARYA A., ROY A.N. Ind. Eng. Chem., 47(2), 267, 1955.
3. TUDOSE R.Z., POPOVICI L., NĂFORNIȚĂ G., FARAON C. Mater. Plast., 15(4), 206, 1978.
4. PARHOMENCO V.V., TRETIANIK V. YU., LOZOVSKAIA N.F., KUDRA L.A. Kolloid J., XL (5), 950, 1978.
5. SHULMAN Z.P., KORDONSKY V.I., DEMCIUK S.A. Kolloid J., XLI (1), 193, 1979.

Scanned with OKEN Scanner

13

REOLOGIA LATEXURILOR

13.1. INTRODUCERE

Latexurile sînt dispersii coloidale în care faza discretă este constituită dintr-un produs macromolecular iar faza continuă constă dintr-o soluție apoasă. Clasificarea cea mai frecvent adoptată grupează latexurile după proveniență, în latexuri naturale, sintetice și artificiale.

Latexurile naturale utilizate în prezent în tehnică sînt produse de diferite concentrații și cu diferite adaosuri de conservare dar pornind toate de la latexul secretat de *Hevea brasiliensis*. Ele au largi întrebuințări în obținerea a numeroase produse dar ponderea lor scade lent și continuu în totalul latexurilor utilizate, atît pentru considerente tehnice (singurul polimer conținut este *cis*-poliizoprenul, caracteristicile coloid-chimice pot fi variate în limite determinate, variabilitate sezonieră și genetică) economice și de accesibilitate (pentru utilizatorii situați la distanțe geografice mari de zonele unde se produc aceste latexuri) [1—5].

Latexurile sintetice sînt produse obținute prin polimerizarea sau copolimerizarea în emulsie a diferiților compuși vinilici și/sau dienici. Latexurile sintetice au fost realizate inițial ca produse intermediare în fabricarea polimerilor (solizi) corespunzători dar ulterior s-au constituit într-o grupă distinctă de produse cu o amplă gamă sortimentală, destinată să satisfacă cerințele specifice ale diferiților utilizatori [4—13].

În prezent se produc și se utilizează latexurile polimerilor și copolimerilor obținuți din butadienă, izopren, piperilenă, cloropren, stiren, etilenă, acrilonitril, acetat de vinil, vinilpiridină, diferiți esteri ai acizilor acrilic și metacrilic etc., în cele mai diferite combinații și raporturi. Latexurile polimerilor sintetici cu conținut de grupe funcționale (carboxilice, amidice și cîteva altele) introduse pentru realizarea unor reacții

Scanned with OKEN Scanner

specifice în procesele de prelucrare, s-au constituit în ultimul timp într-o subgrupă distinctă.

Latexurile artificiale[1] sînt latexurile obținute prin dispersarea mecanică a polimerilor solizi sau prin dispersarea soluțiilor acestor polimeri și îndepărtarea ulterioară a solventului. Astfel de latexuri se prepară din polimerii a căror sinteză direct în emulsie este dificilă sau imposibilă, cum ar fi elastomerii stereoreglați (poliizopren, polibutadienă), unele produse de policondensare (de exemplu, polisiloxani), polimerii și copolimerii izobutenei și altele [4, 11, 13].

Toate cele trei grupe de latexuri constituie sisteme coloidale tipice dacă se adoptă drept criteriu mărimea particulelor fazei disperse. Astfel, latexul de cauciuc natural, conține particule cu diametrul între 0,05 și 1 μm [2, p. 55]; latexurile artificiale prezintă o distribuție asemănătoare a dimensiunii particulelor, dar uneori se obțin și latexuri cu distribuții mai înguste.

Dimensiunea medie a particulelor latexurilor sintetice este, în majoritatea cazurilor, de ordinul sutimilor pînă la zecimi de μm și ea poate fi relativ ușor variată prin modificarea recepturii și condițiilor de polimerizare, precum și prin aglomerare controlată [4, p. 299; 8, 9, 11, 13]. Latexurile sintetice se deosebesc de latexurile artificiale (și de alte sisteme colodiale stabilizate cu sbustanțe tensioactive) prin caracterul rarefiat al stratului adsorbit la interfața particulă/fază apoasă, fapt legat de mecanismul specific al polimerizării în emulsie [4, 12, 13] în care aria interfeței crește pe parcursul procesului prin difuzia monomerilor dintr-o formă a fazei disperse (picături) în alta (particule polimer-monomer care apar în miceliile de emulgator și/sau în fază apoasă a emulsiei).

Comportarea latexurilor la prelucrare este determinată, în afară de natura, compoziția și caracteristicile moleculare ale polimerului (masa moleculară medie, ramificarea, distribuția maselor moleculare etc.) și de caracteristicile coloid-chimice ale latexului între acestea situîndu-se și comportarea lui reologică.

Sistematizarea cunoștințelor acumulate privind reologia latexurilor întîmpină dificultăți pentru că, deși practic toți cercetătorii recunosc importanța aspectelor reologice, interesele investigațiilor lor sînt concentrate pe alte direcții. Astfel, o primă grupă de cercetători (mai restrînsă) este constituită de acei ce utilizează latexurile drept coloizi-model, atrași de faptul că particulele reale pot fi satisfăcător aproximate ca sfere și pentru că se pot obține, relativ ușor, latexuri monodis-

[1] Deosebirea între latexurile sintetice și artificiale poate apărea neesențială, totuși cei doi termeni specifici s-au încetățenit în limbajul tehnic, inclusiv în literatura de specialitate din mai multe țări [4, 5, 15].

Scanned with OKEN Scanner

perse (cel mai frecvet, din polistiren). O altă grupă (apreciabil mai largă) de cercetători, sînt interesaţi de latexuri aproape exclusiv ca mediu de transport pentru polimerul din care se realizează un anume produs şi, deşi comportarea la curgere este neîndoielnic de importanţă esenţială în ingineria unor asemenea procese, cercetătorii sînt preponderent ocupaţi de evaluarea proprietăţilor finale ale produselor şi numai în secundar de proprietăţile sistemului coloidal ca atare; în aceste circumstanţe se explică şi de ce datele reologice sînt fragmentare sau necomparabile, avînd în vedere în plus că latexurile cu care lucrează nu sînt sintetizate pentru a explora proprietăţile reologice şi, ca atare, varierea proprietăţilor reologice este numai un rezultat implicat de modificarea altor caracteristici care aveau prioritate în investigaţia întreprinsă.

13.2. STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE LATEXURILOR

Latexurile sînt sisteme coloidale relativ complexe, a căror fluiditate a făcut în trecut să fie adesea comparate cu soluţiile de polimeri. Cele două categorii de sisteme sînt însă complet diferite atît din punct de vedere al proprietăţilor fundamentale (soluţiile sînt sisteme termodinamic stabile, în contrast cu latexurile) cît şi din punct de vedere tehnologic.

Relaţia concentraţie-viscozitate pentru cele două tipuri de sisteme este redată schematic în figura 13.1 unde se observă că soluţiile de poli-

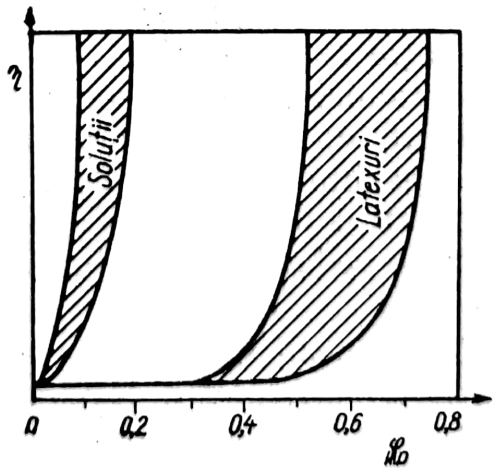


Fig. 13.1. Relaţia viscozitate-concentraţie pentru latexuri şi soluţii de polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

meri sînt foarte vîscoase încă de la concentraţii mici pe cînd latexurile rămîn fluide pînă la concentraţii relativ mari şi acesta constituie unul dintre principalele avantaje care favorizează latexurile în numeroase aplicaţii în tehnică.

Pentru a înţelege mai bine comportarea reologică a latexurilor apare utilă o prezentare succintă a principalelor caracteristici ale latexurilor.

Tipul polimerului. Caracterizarea polimerului conţinut este o problemă complexă prin sine însăşi, incluzînd natura monomerului sau comonomerilor, macrostructura şi microstructura catenelor etc. Pentru scopuri tehnologice este necesar să se cunoască în plus dacă polimerul este termoplastic sau elastic, dacă şi cum poate fi reticulat, dacă este plastifiat, cum se comportă sub acţiunea diferiţilor factori degradanţi şi altele.

Mărimea şi forma particulelor. Forma particulelor este sferică sau poate fi aproximată, satisfăcător pentru toate scopurile practice, ca fiind sferică. Particulele cu o geometrie mai complicată constituie excepţii rar întîlnite. Mărimea particulelor se caracterizează în consecinţă prin diametrul sferei (sau sferei echivalente), aria suprafeţei sferei sau volumul sferei.

Atunci cînd interesează mărimea particulelor unui latex este util să se înţeleagă şi problemele ce se ridică în determinarea acestui parametru. Stadiul actual al tehnicii în astfel de determinări poate fi înţeles, de exemplu, din lucrarea lui Collins şi col. [14] în care se face o trecere critică în revistă a metodelor utilizate în determinări de mărimi de particule (între care şi metodele aplicabile la latexuri), a naturii informaţiilor obtenabile, a avantajelor şi dezavantajelor fiecărei metode.

Distribuţia după mărime a particulelor. Toate latexurile prezintă polidispersie a mărimii particulelor; aşa-numitele latexuri monodisperse posedă de fapt o distribuţie foarte îngustă. În principiu, orice mod de exprimare a mărimii particulei poate fi combinat cu orice metodă de exprimare a frecvenţei într-un anume domeniu de mărime pentru a obţine distribuţia după mărime a particulelor (12 posibilităţi) care în continuare pot fi prezentate sub forma integrală sau diferenţială, dar nu toate aceste moduri de redare a distribuţiilor îşi găsesc justificare practică.

În strînsă legătură cu problema distribuţiei după mărime este şi problema *mărimii medii a particulelor*. Există mai multe moduri de calculare a mediei pentru un sistem polidispers, conducînd la rezultate numerice diferite; diferenţele între rezultate cresc odată cu polidispersia sistemului (şi coincid numai pentru cazul ideal al sistemului monodispers). Mai frecvent se utilizează diametrul mediu numeric, diametrul

Scanned with OKEN Scanner

mediu după aria suprafeței și diametrul mediu după volum (sau masă), fiecare dintre acestea putînd fi corelate cu anumite proprietăți ale sistemului dispers și pentru fiecare dintre ele existînd anumite metode convenabile de determinare.

Faza continuă apoasă. Pentru latexuri, faza continuă este prin definiție fază apoasă pentru a cărei cunoaștere completă trebuie să dispunem de date asupra naturii și concentrației constituenților dizolvați (electroliți, hidrocoloizi și substanțe tensioactive) și suspendați (electroliți coloidali), precum și asupra valorii *p*H.

Straturile interfaciale (interfazice). În cazul general, există trei tipuri distincte de interfețe: între latex și atmosferă, între latex și peretele vasului sau conductei și între faza apoasă și particulele de polimer.

Proprietățile interfeței latex/atmosferă determină energia liberă superficială a latexului care intervine în proprietăți importante din punct de vedere tehnologic cum ar fi capacitatea de umectare și spumare, precum și stabilitatea spumei formate.

Proprietățile regiunii interfaciale fază apoasă/particule de polimer guvernează alte proprietăți ale latexului, cum ar fi mărimea și semnul sarcinilor electrice ale particulelor (deci și direcția și viteza deplasării în cîmp electric), stabilitatea la acțiuni mecanice și la agenți chimici.

Distribuirea substanțelor tensioactive între cele trei tipuri de interfețe, precum și în masa fazei apoase (unde se poate afla atît sub formă micelară cît și sub formă de molecule și ioni), poate fi considerată ca o caracteristică suplimentară, în strînsă legătură cu proprietățile prezentate în alineatele precedente.

Mărimea interfeței polimer/fază apoasă depinde atît de fracția volumică a polimerului cît și de mărimea particulelor polimerului: cu cît particulele sînt mai mici, cu atît mai mare va fi aria interfeței pentru o fracție volumică dată a polimerului conținut în latex. Corespunzător, numărul particulelor prezente în unitatea de volum de latex va fi mai mare cu cît dimensiunile particulelor sînt mai reduse.

Aspectele de structură și proprietățile latexurilor discutate în prezentul subcapitol se bazează pe simplificări drastice ale realității, pe de o parte din necesități de organizare a expunerii iar pe de altă parte pentru faptul că diferitele caracteristici se condiționează mutual. Cele mai multe dintre latexurile utilizate în tehnică au un conținut de peste 40% polimer și comportarea lor este complicată de interacțiunile mai mult sau mai puțin puternice între particulele fazei dispersate. Aceasta se referă și la multe latexuri — produse intermediare la sinteza polimerilor în emulsie, cînd în diferite stadii ale procesului, coexistă emulsia de monomer cu monomer dizolvat micelar, cu particule de polimer-monomer și particule de polimer. Independent de importanța practică, teoria

Scanned with OKEN Scanner

comportării dispersiilor coloidale de polimeri (inclusiv aspectele reologice) este încă departe de a descrie realitatea fizică într-o formă care să se bucure de acceptare largă și, cu atît mai puțin, de a prevedea fapte, ce apoi să fie verificate experimental.

Dacă limităm discuția la domeniul reologiei trebuie remarcat, în primul rînd, că încă nu există un aparat satisfăcător, care să permită realizarea unor măsurători reproductibile și ușor interpretabile pe baze teoretice, într-un domeniu larg al vitezelor de forfecare. Prin contrast, se poate observa numărul neașteptat de mare de viscozimetre diferite, prezentate în literatura științifică (și în informațiile tehnic-comerciale). Totodată, formarea și distrucția unor structuri reversibile, sînt responsabile pentru particularitățile comportării reologice a latexurilor, la rîndul lor fiind influențate de o serie întreagă de factori diferiți, dintre care mulți sînt interdependenți [15]: mărimea globulelor și distribuția lor după mărime, natura și cantitatea stabilizatorilor (emulgatori, coloizi de protecție), gradul de hidratare, interacțiunea mutuală și cu suprafața particulelor de polimer, raportul fazelor, polaritatea polimerului și prezența grupelor funcționale în structura lui (de exemplu, grupe carboxil), sarcina particulelor și structura stratului dublu electric, concentrația substanțelor tensioactive în faza apoasă, valoarea pH, temperatura, structura însăși a apei în spațiul interglobular (formarea structurilor de tip gheață) etc.

Fenomenele cele mai interesante, de formare și distrucție a structurilor în latexuri, au loc la dimensiuni submicroscopice ale particulelor de polimer și nu sînt accesibile unei observări nemijlocite. În stadiul actual, microscopia electronică nu este aplicabilă în studiul latexurilor fără riscul denaturării echilibrului de structură.

Investigarea exhaustivă a rolului tuturor factorilor, pentru a crea pe această bază o teorie cantitativă riguroasă a reologiei latexurilor ar reclama un colectiv larg de cercetători care să dispună nu numai de aparatură pentru diferite investigații reologice (și coloid-chimice) și de echipament pentru a sintetiza în condiții riguros dirijate un sortiment larg de probe speciale de latexuri care să difere prin anumite caracteristici, toate celelalte proprietăți fiind menținute identice. Astfel privind problema, datele ce pot fi în prezent preluate din literatura de specialitate apar greu (uneori imposibil) de corelat deoarece cercetările s-au făcut de probe de latex existente (sintetizate sub comandamentul altor scopuri), care diferă între ele concomitent prin mai mulți parametri (adesea caracterizați prin metode insuficient descrise, metode semicantitative sau necomparabile). Lucrările [16—18] ar putea fi considerate ca excepții de la această observație generală.

Scanned with OKEN Scanner

13.3. COMPORTAREA REOLOGICĂ A LATEXURILOR

Comportarea reologică a latexurilor este reflectarea caracteristicii lor structurale principale constînd în prezența unor unități reologice sub forma unor particule de dimensiuni coloidale, superioare ca ordin de mărime dimensiunilor moleculelor ce constituie mediul de dispersie, dar suficient de mici pentru a prezenta mișcări de rotație și translație la nivelul energetic al agitației termice.

Curgerea vîscoasă reflectă frecarea internă între particulele materiale conținute de sistemul aflat în curgere. Latexurile reprezintă sisteme deosebit de complexe ceea ce face ca asupra comportării lor la curgere să influențeze o multitudine de factori. Datele de literatură cuprinzînd investigații experimentale ale comportării la curgere a latexurilor (latexuri de cauciuc natural) apar încă în deceniul al treilea [2]. Printre primii care a observat viscozitatea structurală a latexurilor (latexuri de polibutadienă cu 10% polimer și conținut mare de sodă) a fost Voiuțki [18]. Studiul reologic sistematic al unei serii de latexuri stiren-butadienice fabricate în S.U.A în anii '50 a fost întreprins de Maron și col. [20—27]. În această serie de lucrări, trebuie menționat în mod special articolul lui Maron și Pierce [26] în care s-a propus extinderea relației Ree-Eyring pentru a descrie comportarea latexurilor considerînd că modul de curgere al acestora este rezultanta comportării a două categorii distincte: faza continuă apoasă (cu comportare newtoniană) și particulele de polimer. Această simplificare destul de drastică a realității s-a dovedit totuși rodnică la timpul ei, reprezentînd un pas important în interpretarea curgerii pseudoplastice, cunoscută cu mult timp înainte, la latexuri.

Analiza critică a datelor de reologie a latexurilor acumulate pînă în anul 1960, întreprinsă de Maron și Krieger [28], și mai recent sistematizarea și generalizările propuse de Krieger [29] au oferit suportul necesar pentru înțelegerea mai bună a fenomenelor implicate de curgerea latexurilor. Pe baza datelor acumulate, în prezent se poate realiza o reprezentare generală a comportării nenewtoniene a latexurilor. Majoritatea lor, cel puțin la concentrații destul de mari de polimer, pot fi aproximate satisfăcător ca sisteme pseudoplastice, a căror comportare în funcție de efortul de forfecare poate fi reprezentată schematic (fără respectarea scării) ca în figura 13.2. În mod deliberat, în aceste reprezentări au fost figurate distinct domeniile de curgere newtoniană: la eforturi de forfecare foarte mici ($\tau < \tau_1$) cînd ca urmare a vitezei mici de forfecare structura sistemului se distruge și se reface în procesul

Scanned with OKEN Scanner

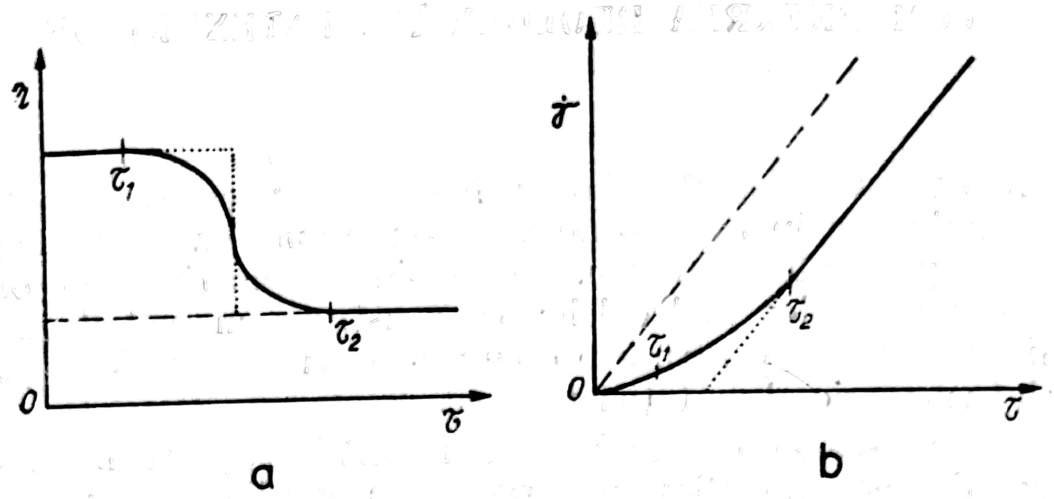


Fig. 13.2. Dependența viscozității η (*a*) și vitezei de forfecare $\dot{\gamma}_a$ (*b*) de efortul de forfecare τ, în cazul latexurilor de polimeri (schemă):

——latex; – – modelul teoretic Newton; ... modelul teoretic Bingham.

de curgere („fluaj" după Rehbinder) și la eforturi de forfecare mari ($\tau > \tau_2$), cînd structura se distruge complet. Domeniul intermediar ($\tau_1 < \tau < \tau_2$) corespunde curgerii nenewtoniene, caracterizată prin distrugerea treptată a structurii, pe măsura creșterii efortului de forfecare. Caracterul acestei structuri este încă insuficient cunoscut și, foarte probabil, el este diferit în cazuri diferite. Reprezentarea vitezei de forfecare în funcție de efortul de forfecare (figura 13.2, *b*) permite situarea comportării reale a latexurilor față de modelele teoretice ale lui Newton și Bingham.

Multitudinea factorilor care pot influența comportarea reologică a latexurilor poate fi sistematizată (plecînd de la propunerile făcute de Sherman pentru emulsii [30]) astfel:

1. Influențele fazei disperse
   a) fracția volumică (φ_p); interacțiunea hidrodinamică între particule; floculare a;
   b) dimensiunea și distribuția după dimensiune a particulelor, metoda de obținere a latexului;
   c) compoziția și structura polimerului;
   d) viscozitatea polimerului; deformarea particulelor la forfecare.
2. Influențele fazei continue
   a) viscozitarea fazei continue (η_{la}) și alte proprietăți reologice ale acesteia;
   b) compoziția chimică, polaritatea, pH-ul;
   c) concentrațiile electroliților.

Scanned with OKEN Scanner

3. Influențele fazelor interfaciale
   a) compoziția chimică; energia potențială a interacțiunii între particule;
   b) concentrația și solubilitarea în faza apoasă și în polimer;
   c) grosimea straturilor interfaciale;
   d) efectul electroviscos.
4. Influențele altor componente ale sistemului
   a) hidrocoloizi; oxizi metalici hidratați;
   b) plastifianți;
   c) pigmenți și alți agenți auxiliari pentru prelucrare.
5. Influențele condițiilor de lucru
   a) forfecarea (efortul și viteza de forfecare);
   b) temperatura;
   c) timpul.

Ponderea cu care intervine fiecare dintre factorii enumerați în comportarea unui anumit latex în condiții date este foarte variabilă și, în subcapitolele care urmează se va acorda atenție cu precădere factorilor mai importanți (și mai bine studiați).

Principiul stărilor reologice corespondente. Pentru un sistem coloidal cum este latexul, în care particulele pot fi considerate sfere rigide, de ordin de mărime superior față de moleculele mediului (astfel că mediul poate fi tratat ca un corp continuu), proprietățile reologice care interesează sînt viscozitatea suspensiei (η), condițiile de forfecare/viteza de forfecare ($\dot{\gamma}_a$) sau efortul de forfecare (τ)/, viscozitatea mediului apos (η_a). Parametrii structurali importanți sînt raza particulei (r_p), densitatea particulei (ρ_p), concentrația numerică a particulelor (N_n) și, ca totdeauna cînd agitația termică (browniană) este semnificativă, variabila energiei termice $\mathbf{k}T$ (unde $\mathbf{k}$ este constanta lui Boltzmann iar T este temperatura absolută). Cu aceste mărimi la care se adaugă timpul (t) și densitatea mediului apos (ρ_a), se poate scrie ecuația reologică de stare care redă proprietățile reologice ale fluidului în funcție de condițiile de forfecare și parametrii structurali ce determină răspunsul fluidului în cîmpul forțelor mecanice [29]:

$$\eta = f'(\dot{\gamma}_a, t, \eta_a, \rho_a, r_p, Nn, \rho_p, \mathbf{k}T) \qquad (13.1)$$

Avînd o ecuație cu nouă variabile exprimabile în trei unități de bază (masă, lungime, timp), analiza dimensională conduce la concluzia că poate fi reformulată cu șase grupe adimensionale, independente, alese convenabil, astfel:

$$\eta_r = f(\varphi_p, \langle\tau\rangle, \langle t\rangle, \rho_r, Re_l) \qquad (13.2)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde s-au notat viscozitatea relativă $\eta_r = \eta/\eta_a$, fracția volumică a polimerului $\varphi_p = \frac{4}{3} N_n r_p^3$, efortul de forfecare redus $\langle\tau\rangle = \tau r_p^3 / (\mathbf{k}T)$, timpul redus $\langle t\rangle = t[\eta_a r_p^3/(\mathbf{k}T)]^{-1}$, densitatea relativă $\rho_r = \rho_p/\rho_a$ și un număr Reynolds intern $\mathrm{Re}_i = r_p^3 \dot{\gamma}_a \rho_a \eta_a^{-1}$. Forma funcției f din ecuația (13.2) trebuie găsită experimental sau teoretic și restrîngînd considerațiile prin condițiile $\rho_r \to 1$ și $\mathrm{Re}_i \to 0$ ecuația (13.2) devine:

$$\eta_r = f(\varphi_p, \langle\tau\rangle, \langle t\rangle). \tag{13.3}$$

Principiul stărilor reologice corespondente cere ca *două dispersii de sfere solide avînd aceeași fracție volumică, la același efort redus de forfecare să prezinte aceeași viscozitate relativă* chiar dacă mărimile particulelor lor diferă mult sau viscozitățile mediilor de dispersie sînt foarte diferite [29]. Acest enunț al principiului presupune ca interacțiunile între particule să fie pur mecanice iar forțele coulombiene și de dispersie să fie neglijabile în comparație cu forțele de forfecare și browniană.

Experimental s-a reușit să se îndeplinească aceste condiții pentru latexuri monodisperse cu particule de diametre sub 0,5 μm cînd s-a introdus în faza apoasă o cantitate suficientă de electrolit pentru a minimaliza forțele cuolombiene dintre particule. Pentru a elimina și efectul electrovîscos (a se vedea subcapitolul 13.3.7) a fost necesar să se elimine faza apoasă și particulele să fie suspendate în mediu de polaritate redusă (pentru a reduce disocierea electrolitică a grupelor de la suprafața particulelor); resuspendarea particulelor în alte medii a oferit în plus și posibilitatea explorării influenței viscozității mediului pe un domeniu mai larg[1]. Măsurarea viscozității nenewtoniene pentru particule de poliestiren reticulat, cu diametre între 0,155 și 0,433 μm la fracții volumice între 0,30 și 0,50 a confirmat valabilitatea modelului sferei solide și a principiului stărilor corespondente pe un domeniu $\times 20$ atît pentru r_p^3 cît și pentru η_a. Figura 13.3 (după [29]) ilustrează parțial această concluzie importantă redînd dependența între viscozitatea relativă (η_r) și efortul de forfecare redus $\langle\tau\rangle$ pentru suspensie de poliestiren reticulat, fracția volumică 0,5, atît în apă cît și în mediu organic.

* * *

Încă în această etapă este bine să se precizeze că stadiul actual al cunoștințelor asupra reologiei latexurilor prezintă lacune și insuficiențe

[1] Conform definiției, suspensiile în mediu neapos nu sînt considerate latexuri.

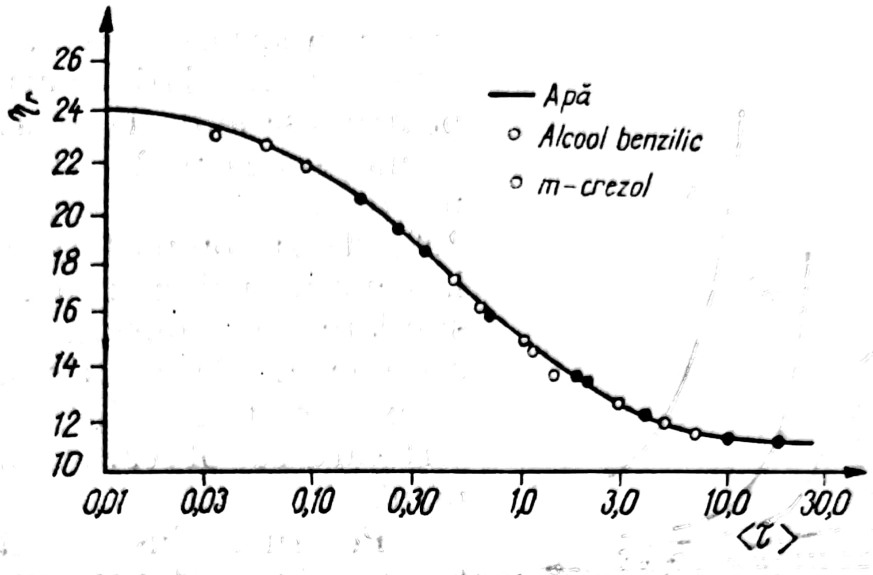


Fig. 13.3. Dependența viscozității relative (η_r) de forfecare redusă $<\tau>$ pentru sisteme monodisperse de sfere de polistiren reticulat, de diferite mărimi, la fracția volumică 0,5.

deloc neglijabile. Unele dintre acestea pot fi considerate ca deficiențe comune întregii reologii (lipsa unor forme analitice de corelare a proprietăților în curgerea nenewtoniană; reprezentările grafice, utile, sînt limitate numai la sistemul pentru care au fost elaborate), altele sînt proprii reologiei latexurilor (elucidarea naturii influenței între particule și a modului cum se reflectă în reologie; lipsa de date suficiente în domeniul forfecării limită inferioare; lipsa practic a oricăror date în domeniul curgerii turbulente, de importanță în tehnică); insuficienta cunoaștere a comportării latexurilor în diferite faze tehnologice de obținere, concentrare, prelucrare, inclusiv în prezența auxiliarilor introduși în sistem pentru diferite scopuri), ele oferind tot atîtea sugestii incitante pentru investigații viitoare.

13.3.1. INFLUENȚA FORFECĂRII

Dependența viscozității latexurilor și a vitezei de forfecare de efortul de forfecare, așa cum se redau în figura 13.2, reprezintă o generalizare [15] a ansamblului cunoștințelor actuale, datele experimentale relevînd în realitate o mare complexitate atît ca rezultat al complexității latexurilor ca atare cît și al condițiilor de investigare diferite de la cercetător la cercetător. Astfel, este general admis că, la forfecări mici, latexul natural

Scanned with OKEN Scanner

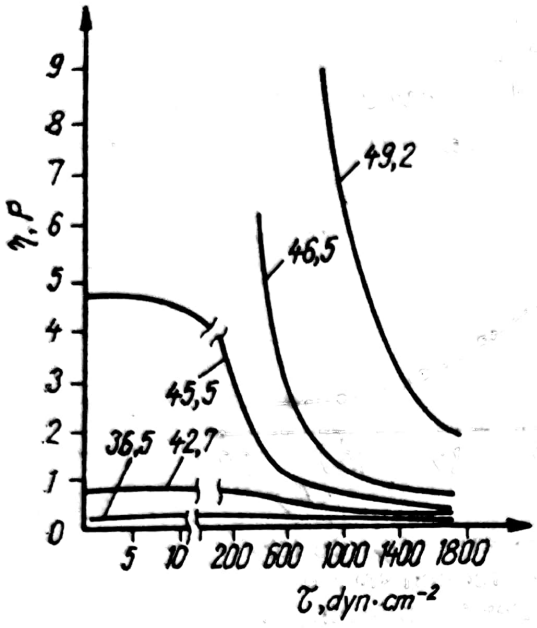


Fig. 13.4. Curbele de curgere ale unor latexuri stiren-butadienice (tip SKS-30 0H) cu diferite concentrații (notate pe curbe, în % vol).

are comportare newtoniană pînă la concentrații relativ mari (50% cts [1]); pentru o serie de latexuri stiren-butadienice s-a găsit [20—27] o comportare newtoniană pînă la aproximativ 25% cts și comportare nenewtoniană la concentrații mai mari. Comportări similare s-au constatat [4] și pentru o serie de alte latexuri și amestecuri de latexuri sintetice. La viteze mari de forfecare se observă curgere newtoniană.

Pentru a ilustra dificultatea interpretării datelor experimentale, din cauza influenței concentrației și a altor factori, în figura 13.4 (după [31]) se prezintă curbele de curgere ale unor latexuri stiren-butadienice de diferite concentrații. Se observă că, în datele experimentale pot fi sesizate distinct toate cele trei zone ale unei curbe de curgere complete numai în anumite condiții, în multe alte cazuri fiind accesibile măsurării numai anumite zone. În acest context trebuie observat că rezultatele măsurătorilor de viscozitate pe diferite aparate nu concordă. Astfel, de exemplu, la măsurarea viscozității unor latexuri stiren-butadienice cu aparatul Rheotest și cu viscozimetrul Höppler, cu creșterea efortului de forfecare s-a observat tendința de a trece de la curgere structural-vîscoasă la curgere newtoniană (sau aproape newtoniană) dar această trecere are loc la eforturi de forfecare diferite [32].

Redarea analitică a curbelor de curgere, deci stabilirea naturii ecuației de curgere, este o problemă de importanță considerabilă. Maron și col. [20—22] au găsit că în anumite cazuri este aplicabilă relația simplă:

$$\tau^n = \eta_u \cdot \dot{\gamma}_a \qquad (13.4)$$

unde n este un indice al comportării nenewtoniene și η_u este viscozitatea la efortul de forfecare egal cu unitatea. Pentru multe alte cazuri s-au propus [20—27] ecuații empirice de forma:

$$\eta_r^{0,5} = (A + B\tau)/(1 + C\tau) \qquad (13.5)$$

$$\eta_r^{0,5} = (A + B\tau^{0,5})/(1 + C\tau^{0,5}) \qquad (13.6)$$

[1] cts — conținut total de solide

Scanned with OKEN Scanner

unde η_r este o viscozitate relativă definită ca raportul $\tau/\dot{\gamma}_a\eta_a$ (notînd viscozitatea mediului continuu cu η_a) iar A, B, C sînt constante. Domeniul de aplicabilitate al acestor relații empirice este destul de sever limitat.

O cale principial diferită de abordare a comportării la curgere a latexurilor pornește de la bazele teoretice ale reologiei. Ree și Eyring [33] au propus o teorie generalizată a curgerii care consideră sistemul ca fiind compus dintr-un număr de unități reologice cu timpi de relaxare (θ_i) diferiți și viscozitatea sistemului rezultă:

$$\eta = \sum b_i \frac{\sin h^{-1}(\beta_u \dot{\gamma}_a)}{\beta_u \dot{\gamma}_a} = \sum b_i \theta_i \qquad (13.7)$$

unde b_i și β_u sînt parametri caracteristici unei anumite unități reologice, dependente de concentrație și temperatură. Aplicînd ipoteza că latexul constă din două unități reologice, faza continuă cu comportarea newtoniană și particulele care pot avea comportare nenewtoniană, Maron și Pierce [26] au constatat că date experimentale obținute anterior [23] pot fi bine redate pe baza ecuației (13.7), astfel:

$$\eta = a + b_1\theta_1 = a + b_1 \frac{\sin h^{-1}(\beta_u \dot{\gamma}_a)}{\beta_u \dot{\gamma}_a} \qquad (13.8)$$

în care a este contribuția viscozității mediului continuu iar $b_1\theta_1$ este contribuția particulelor de polimer. Maron și Pierce au găsit că ecuația (13.8) reproduce cantitativ dependența $\eta = f(\dot{\gamma}_a)$ pentru întregul domeniu al valorilor $\dot{\gamma}_a$, concentrației și temperaturii.

Pentru alte date experimentale [25], Maron și Sisko [27] au arătat că în domeniul forfecărilor mici, ecuația viscozității are forma:

$$\eta = a + b_2\theta_2 + b_3\theta_3 \qquad (13.9)$$

una dintre unitățile reologice avînd comportare newtoniană (faza apoasă) pe cînd celelalte două sînt particule de latex cu timpi de relaxare diferiți.

Dezvoltînd lucrarea mai veche a lui Williamson [34], Krieger și Dougherty [35] iar apoi Krieger [29] au ajuns la ecuația:

$$\eta/\eta_a = \eta' + (\eta' - \eta'')/(1 + 0{,}431\,\langle\tau\rangle) \qquad (13.10)$$

unde $\eta'' = (1 - \varphi_p/0{,}68)^{-1{,}82}$; $\eta' = (1 - \varphi_p/0{,}57)^{-1{,}50}$; $\langle\tau\rangle = r_p^3/kT$; r_p este raza particulei; ecuație despre care se afirmă că permite prevederea viscozității în stare staționară a unei suspensii de sfere rigide de

diametru egal, într-un mediu continuu cu viscozitatea η_a, independent de concentrație și efort de forfecare [1].

Cauza comportării nenwetoniene a latexurilor nu poate fi considerată ca deplin elucidată. Mecanismul curgerii vîscoase este caracteristic pentru toate corpurile lichide și solide necristaline (curgerea este interpretată ca o autodifuzie orientată sub acțiunea cîmpului eforturilor mecanice) dar ele nu explică trecerea de la curgerea newtoniană la cea nenewtoniană și nici natura viscozității structurale. Viscozitatea structurală se observă atunci cînd apar factori (adesea foarte puternici) care influențează procesul curgerii. Cauzele apariției viscozității structurale în sisteme diferite pot fi foarte diferite [36]: efecte de orientare, influența vitezei deformării de forfecare asupra energiei și entropiei activării curgerii vîscoase, distrugerea reversibilă a structurii sistemului în procesul curgerii și altele.

Principalele mecanisme propuse pentru explicarea curgerii nenewtoniene pot fi grupate în mecanisme de activare și mecanisme de orientare a viscozității structurale.

Mecanismul de activare a curgerii nenewtoniene, fără distrugerea structurii. Baza fizică a acestui mecanism se află la lucrările lui Eyring [37, 38] și Frenkel [38] asupra structurii lichidelor, a agitației termice și a curgerii în lichide. În cîmpul eforturilor mecanice, deplasarea unităților cinetice are probabilitatea maximă în direcția forței tangențiale. La eforturi de forfecare mici, distribuția probabilităților este funcție liniară de efortul de forfecare și, în consecință, viteza deformării de forfecare este proporțională cu efortul de forfecare, adică are loc curgere newtoniană, cu viscozitate constantă. La eforturi mari nu mai este satisfăcătoare aproximația liniară și viscozitatea scade pe măsura creșterii efortului sau vitezei deformării de forfecare. Sensul fizic al mecanismului lui Eyring constă în faptul că energia de activare a curgerii vîscoase E_a scade cu creșterea efortului de forfecare τ urmînd o funcție de forma

$$E_a = E_0 - f(\tau) \tag{13.11}$$

care, după Eyring, se scrie

$$E_a = E_0 - w\tau \tag{13.12}$$

unde w este volumul efectiv al unității cinetice (diferit în sisteme diferite: atomi, molecule, particule coloidale, segmente de macromolecule). Viscozitatea structurală pentru cele mai simple sisteme compuse dintr-o singură specie de particule, la eforturi mari de forfecare se poate scrie;

$$\eta = k_0 \cdot \exp\left\{\frac{E_0 - w\tau}{\mathbf{k}T}\right\} \tag{13.13}$$

[1] O discuție critică a diferitelor ecuații propuse a fost făcută de Maron și Krieger [28] iar mai nou de Krieger [29].

Scanned with OKEN Scanner

iar la eforturi mici de forfecare are forma:

$$\eta = \eta_0 = k_0 \cdot \exp\left(E_0/\mathbf{k}T\right) \qquad (13.14)$$

unde factorul preexponențial k_0 este o funcție slabă de efort și temperatură.

Mecanismul curgerii nenewtoniene al lui Eyring nu presupune nici o modificare a structurii sistemului la trecerea de la repaus la curgere, respectiv parametrii k_0 și E_0 sînt considerați constanți. Acest concept se află și la baza teoriei curgerii nenewtoniene a sistemelor multicomponente propusă de Ree și Eyring [33] care a mai fost amintită în acest capitol.

Mecanismul de activare a curgerii nenewtoniene, cu distrugerea structurii. Curgerea poate nu numai să micșoreze energia de activare ci și să distrugă structura sistemului, într-o măsură cu atît mai mare cu cît efortul sau viteza de deformare sînt mai mari. Asemenea procese se observă mai ușor în sisteme tixotrope și ele au fost mult studiate de Rehbinder și școala sa, de aceea ditrugerea reversibilă a structurii este numită adesea și „fluaj Rehbinder" sau „mecanism Rehbinder" [36].

Pentru sistemele disperse, curgerea nenewtoniană apare cel mai pronunțat. În procesul de curgere structura oricărui sistem se reface dar în cazul mecanismului Eyring structura rămîne aceeași ca și în repaosul premergător curgerii iar după îndepărtarea efortului sistemul capătă instantaneu structura și proprietățile fizice inițiale. În cazul mecanismului Rehbinder, structura se schimbă și pentru restabilirea ei după îndepărtarea efortului este necesar un timp, numit timpul de relaxare tixotropă; imediat după îndepărtarea efortului, structura sistemului va fi diferită și el va reveni treptat la structura inițială.

Distrugerea structurii poate avea loc după două mecanisme: primul mecanism, denumit mecanismul entropic, antrenează modificarea factorului preexponențial k_0 din ecuația (13.13), fără o modificare a energiei de activare; cel de al doilea mecanism, mecanismul energetic, presupune modificarea energiei de activare E_a sau E_0. În ambele cazuri se admite că volumul efectiv al unității reologice (w) este constant.

Mecanismul de orientare a curgerii nenewtoniene. Mecanismul de orientare al curgerii nenewtoniene este realizabil în sistemele în care unitățile reologice prezintă anizotropie dimensională sau cînd particulele disperse formează agregate mai mult sau mai puțin complexe. În cazul latexurilor, aproximarea sferică a formei particulelor pare a fi de valabilitate general acceptată, de aceea mecanismul de orientare a particulelor nu este aplicabil. Structura aglomeratelor formate din mai multe particule ar putea, de asemenea, să prezinte anizotropie dar, foarte probabil, energia reclamată pentru desfacerea lor este comparabilă cu consumul de lucru mecanic pentru reorientarea în interiorul fazei continue, astfel că mecanismul de orientare apare ca neinteresant și în acest caz.

Scanned with OKEN Scanner

Alte mecanisme propuse pentru curgerea nenewtoniană. În această categorie intră, în primul rînd, mecanismele care iau în considerare o combinaţie a curgerii activate cu şi fără distrugerea structurii sistemului [36, 40, 41].

În cazul latexurilor sînt de reţinut rezultatele experimentale, obţinute de Kuznețov şi col. [31] (tabelul 13.1), care, investigînd compor-

Tabelul 13.1

Caracteristicile straturilor interfaciale ale latexului stiren-butadienic SKS-30 0H, în diferite domenii de curgere

Conţinut de substanţă uscată	Domeniile de curgere newtoniană							
	I				II			
	Viscozitatea [1]	Fracţia volumică de polimer	Grosimea stratului interfacial	Distanţa între particule	Viscozitatea [1]	Fracţia volumică de polimer	Grosimea stratului interfacial	Distanţa între particule
%	cP	%	Å	Å	cP	%	Å	Å
49,2[2]	—	—	—	—	200[3]	71,5	32,5	55
46,5	—	—	—	—	69,5	68,5	32,5	120
45,1	450	72,5	40	32	50,3	66,5	32,5	180
42,7	69	68,5	42	120	24,1	62,8	34,5	260
36,5	10	54,6	34	490	10,0	54,6	34,0	490

[1] Viscozitatea la eforturi de forfecare mici (10...100 dyn·cm^{-2}) s-a măsurat cu viscozimetrul de rotaţie [42] iar la eforturi de forfecare mari (10^4...10^5 dyn·cm^{-2}) — cu viscozimetrul Höppler.

[2] La aceste concentraţii nu s-a putut măsura viscozitatea la forfecări mici (latexul nu curge).

[3] Structura distrusă complet.

tarea la concentraţii diferite şi pe un domeniu destul de larg al eforturilor de forfecare (a se vedea şi figura 13.3, redată din aceeaşi sursă) pentru a explora ambele domenii newtoniene, au ajuns la concluzia că grosimea efectivă a straturilor interfaciale, deci şi hidratarea acestora, depinde puţin de condiţiile de curgere pe cînd grosimea stratului fazei continue aflat între particulele în mişcare creşte considerabil odată cu creşterea efortului de forfecare la latexurile care prezintă viscozitate structurală. La dispariţia completă a straturilor apoase (concentraţia latexului ~ 50%) încep să se deformeze straturile interfaciale ale particulelor. Este de remarcat că acest mecanism nu implică formarea unor structuri reversibile.

Scanned with OKEN Scanner

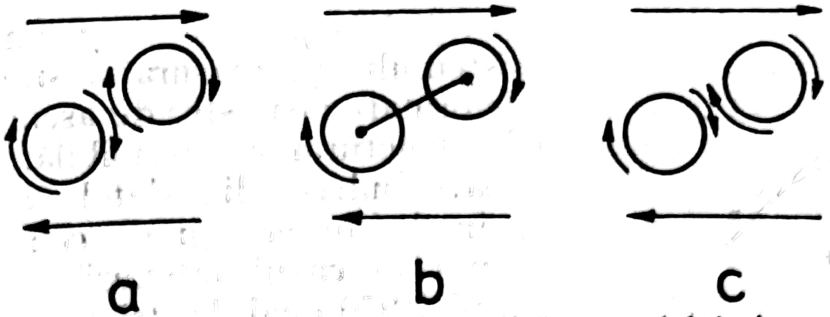


Fig. 13.5. Reprezentarea schematică a modului în care dubletul de particule format prin mișcare browniană este scindat prin forfecare:

a — mișcarea particulelor care se rotesc independent; *b* — mișcarea de rotație a dubletului rigid; *c* — o comportare intermediară între (*a*) și (*b*), mai apropiată de realitate.

O teorie cu un grad mai avansat de elaborare, deși înșiși autorii ei o consideră încă primitivă și inexactă, a fost propusă de Krieger și Dougherty [35]. Atunci cînd, într-un sistem de sfere rigide suspendate într-un mediu continuu, o sferă ajunge în vecinătatea altei sfere (la o distanță critică evaluată într-un anumit număr de diametre), are loc perturbarea mutuală a curgerii fluidului în vecinătatea fiecăreia și cele două sfere nu se mai rotesc independent (a se urmări figura 13.5, după [29]) și cuplul de sfere va avea o rotație în jurul centrului de masă comun, astfel că cele două sfere vor ajunge în fluxuri cu viteze diferite ale fluidului și dubletul se va scinda. În acest model este esențial faptul că mișcarea dubletului rezultă din considerente pur hidrodinamice: în condiții statice, dubletele se formează și se distrug datorită mișcării browniene pe cînd, în sistemul aflat în curgere, dubletele se scindează datorită rotirii. Rotirea dubletului disipează mai multă energie decît sferele izolate și în consecință, distrugerea prin forfecare a dubletelor va determina o comportare de fluid nenewtonian, a cărui viscozitate scade cu creșterea forfecării. Adoptînd simplificări drastice (între care lipsa influenței particulelor la distanțe mai mari decît o anume distanță critică, lipsa agregatelor de ordin superior dubletului și concentrația mică a dubletelor), s-a dedus [35] o ecuație de tip Williamson:

$$(\eta_r - \eta_{1r})/(\eta_{2r} - \eta_{1r}) = \left(1 + \frac{\langle\tau\rangle}{\alpha}\right)^{-1} \qquad (13.15)$$

unde η_{1r} și η_{2r} sînt viscozitățile relative la viteza de forfecare superioară, respectiv inferioară iar α este un factor (de ordinul unității) ce se determină experimental. Pentru latexuri, ecuația (13.15) este scrisă adecvat în ecuația (13.10) pentru care Krieger și colaboratorii săi au găsit o concordanță bună cu datele experimentale obținute pe latexuri monodisperse, la diferite fracții volumice [29].

Scanned with OKEN Scanner

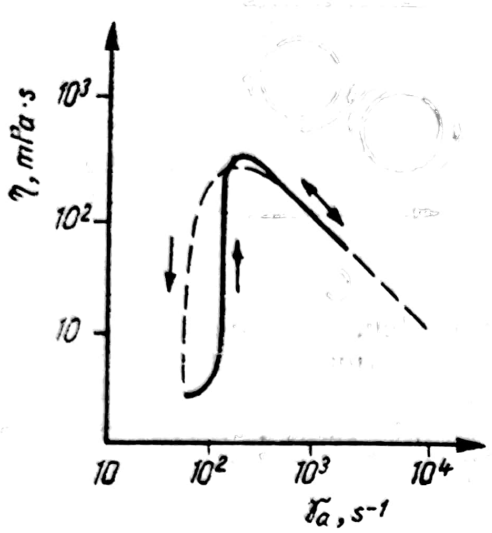


Fig. 13.6. Curba de curgere a unui latex dilatant tipic, la 20°C, 50% cts. Copolimer 60% butilacrilat, 33% stiren, 3% acid acrilic, 4% metoximetilmetacrilamidă.

Dilatanța este creșterea viscozității sistemului pe măsura creșterii vitezei de deformare [1] și este, de asemenea, legată de structurarea reversibilă. După cît se poate judeca din datele de literatură, primele observații de comportare dilatantă în cazul latexurilor datează din anul 1970 cînd Dietrich și col. [43] au studiat latexuri din poliuretani modificați, fără emulgator, cu conținut de grupe ionogene (așa-numiții poliuretanionomeri). Dispersiile acestor polimeri, cu concentrații peste 45% și cu particule avînd diametrul 2 ... 5 μm, prezintă dilatanță atît de puternică încît în unele cazuri nu este posibil să se ia probe din dispersia care se întărește reversibil la scufundarea în ea a dispozitivului de luat probe.

Ulterior, Heine [44] a preparat latexuri pe bază de copolimeri ai metacrilatului de butil cu stirenul și unii monomeri funcționali. La viteze mici de forfecare, aceste latexuri au comportare obișnuită, adică prezintă curgere newtoniană sau o slabă tixotropie dar la creșterea vitezei de forfecare pînă la 10^2 ... $10^3 s^{-1}$, viscozitatea lor crește brusc cu două-trei ordine de mărime, ceea ce se explică prin apariția unor forme structurate; creșterea în continuare a vitezei de deformare a condus la distrugerea treptată a structurii și viscozitatea latexului a scăzut din nou (figura 13.6).

Apariția fenomenului de dilatanță în comportarea reologică a unui latex reclamă îndeplinirea concomitentă a mai multor condiții [15]. Cea mai importantă condiție este prezența în polimer a unei combinații de grupe funcționale care face posibile interacțiuni puternice între particulele de polimer (de exemplu legături de hidrogen între grupe hidroxil, carboxil, amidă, amidă substituită). Conținutul de fază dispersă trebuie să fie destul de ridicat pentru a face posibilă comportarea dilatantă. Sinteza unor astfel de latexuri se conduce în condiții ce asigură dimensiuni mari ale globulelor (cantități mici de emulgator și apă asociate cu conținut relativ ridicat în electroliți) și de asemenea cu proporții mari de inițiator (persuflat de potasiu) la *p*H scăzut ceea ce, după [24] duce la

[1] Dilatanța este inclusă, uneori, în reopexie (care, în organizarea prezentei lucrări, face parte din subcapitolul 13.3.9) probabil datorită faptului că creșterea dilatantă a viscozității nu este posibilă fără reopexie.

Scanned with OKEN Scanner

apariția la capetele catenelor polimerului (și deci la suprafața particulelor din latex) a grupelor hidroxil apte să realizeze legături de hidrogen deosebit de puternice cu grupele carboxil sau amidă existente în copolimer. Se presupune că, în latexul aflat în repaus, grupele funcționale sînt în cea mai mare parte ecranate cu moleculele emulgatorului adsorbit la interfață dar, sub acțiunea eforturilor de forfecare din procesul de curgere, moleculele substanței tensioactive se desprind parțial de pe suprafața globulelor ceea ce creează condiții, ca și comportarea locală a latexului, pentru manifestarea interacțiunilor interglobulare ale grupelor active.

13.3.2. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI

Viscozitatea latexurilor prezintă o puternică dependență de concentrația fazei disperse: viscozitatea crește relativ încet în domeniul concentrațiilor mici (sub 40%), apoi mai repede (la concentrații de 40—55%) și extrem de repede în domeniul concentrațiilor mari, putînd deveni de milioane de ori mai mare decît viscozitatea fazei continue. Această dependență fiind recunoscută de mult timp, au fost propuse diferite ecuații empirice pentru corelarea viscozității cu concentrația. Astfel, Rhodes și col. [45] au propus pentru latexul natural conservat relația

$$\log \eta = 0{,}034 + 0{,}952 \lg \frac{\langle r \rangle}{\langle r \rangle + 1} \tag{13.16}$$

iar pentru latex natural concentrat

$$\log (\eta + 0{,}0309) = 0{,}143 + 1{,}014 \langle r \rangle / \left(1 - \frac{\langle r \rangle}{\langle r \rangle + 1}\right) \tag{13.17}$$

unde $<r>$ reprezintă raportul gravimetric al polimerului față de faza apoasă. Ulterior, ecuații de formă mai simplă au fost propuse de Smith [46] în formă polinominală

$$\lg (\eta/\eta_a) = a + b\langle r \rangle \tag{13.18}$$

și de Houwink și Klaassens [47] în formă exponențială

$$\lg (\eta/\eta_a) - K\varphi_p^{\alpha} \tag{13.19}$$

unde a, b, K și α sînt constante.

Scanned with OKEN Scanner

Diferitele ecuații propuse pentru corelarea viscozității cu concentrația fazei disperse, cu domeniile de aplicare și limitările lor, au fost discutate în treceri în revistă efectuate de mai mulți autori [28, 29, 48] fără ca, din numărul mare de propuneri ale diferiților autori să se poată da prioritate uneia anume, din punctul de vedere al aplicabilității la descrierea viscozității sistemelor concentrate reale.

O cale principial diferită în abordarea problemei corelării viscozității cu concentrația fazei disperse pornește de la premisa teoretică oferită de Einstein [49] și prin care se stabilește că, pentru suspensii diluate (fracții volumice sub 0,05) de particule sferice nedeformabile, în care lipsesc interacțiunile între particule și distanța între particule este mult mai mare decît diametrul lor, există relațiile: pentru viscozitarea relativă (η_r) și viscozitatea specifică (η_{sp}):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_a} = 1 + a_E \varphi_p \tag{13.20}$$

$$\frac{\eta}{\eta_a} - 1 = \eta_{sp} = a_E \varphi_p \tag{13.21}$$

și de aici, viscozitatea caracteristică

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{\varphi_p}\right)_{\varphi_p \to 0} = [\eta] = a_E \tag{13.22}$$

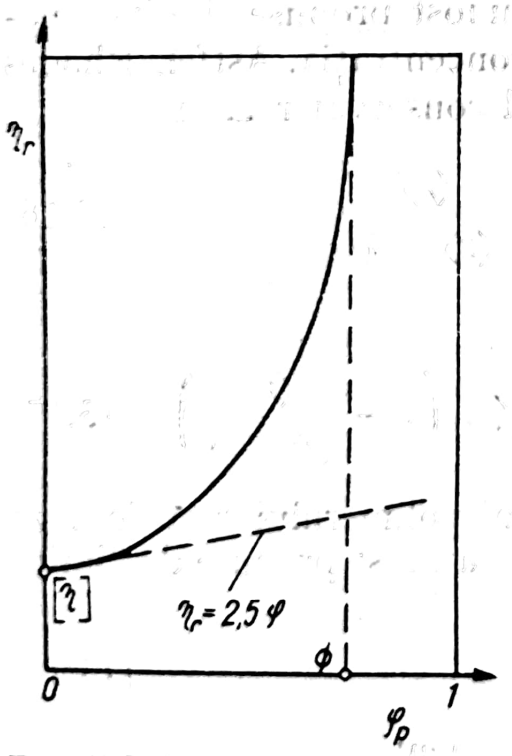


Fig. 13.7. Reprezentarea schematică a dependenței viscozității relative (η_r) de fracția volumică a polimerului în latex; Φ — fracția volumică de împachetare, 0,74.

constanta a_E având valoarea 2,5.

Ecuația (13.20) este reprezentată de o dreaptă cu panta 2,5, așa cum se arată în figura 13.7 pe cînd majoritatea sistemelor reale de interes practic se abat considerabil de la reprezentarea teoretică aferentă ecuației lui Einstein. Limita superioară a aplicării ecuației (13.20) este $\varphi_p < 0{,}05$ dar la aproape cincizeci de ani după aceea s-a constatat (cel puțin pentru emulsii) că există și o limită inferioară de aplicabilitate, anume $\varphi_p > 0{,}01$ [50]. Studiile moderne mai aprofundate au arătat [30] că aceste limite depind de mărimea particulelor fazei disperse, adică de un factor care nu apare în ecuația (13.20).

Scanned with OKEN Scanner

Majoritatea latexurilor de interes practic depășesc concentrația optimă pentru care se aplică ecuația (13.20) și, la creșterea concentrației fazei disperse, interacțiunea între picături crește datorită apropierii liniilor lor de curgere în faza continuă, ajungînd să coincidă parțial. În acest stadiu, cînd viscozitatea totală nu este mai mare decît suma efectelor provocate de particulele individuale, Guth și Simha [51] au găsit că este aplicabilă ecuația (13.20) completînd polinomul din membrul drept cu un termen de ordinul al doilea:

$$\eta_{ir} = 1 + a_E\varphi_p + b_E\varphi_p^2 \qquad (13.23)$$

unde intervine factorul constant $b_E = 14{,}1$.

În continuare, diferiți autori au luat în considerare alți factori suplimentari cum ar fi ciocnirile între particule, volumul efectiv ocupat de particule etc., ajungînd la ecuații mai exacte, care pot fi reprezentate în forma generală a unui polinom cu puterile crescătoare ale fracției volumice, astfel:

$$\eta_{ir} = 1 + a_E\varphi_p + b_E\varphi_p^2 + c_E\varphi_p^3 + d_E\varphi_p^4 + \ldots \qquad (13.24)$$

unde b_E, c_E, d_E sînt constante suplimentare. Aplicarea unor astfel de ecuații în domeniul latexurilor a condus la rezultatele prezentate în tabelul 13.2. Este interesant de observat că, pentru un domeniu relativ

Tabelul 13.2

Aplicarea ecuațiilor de tipul (13.20) la latexuri

Dimensiunile particulelor μm	Valorile coeficienților			Valoarea optimă pentru ec. (11.20)	Bibliografig
	a_E	b_E	c_E		
0,1388; 0,1216	2,5	—	—	—	[23]
0,0990...0,8710	2,5	6,29...7,64	26,9...36,3	0,24	[52]
0,2640	2,5	~ 10	~ 50	0,02...0,08	[53]

larg al dimensiunii particulelor de polimer, diverși cercetători au găsit aceeași valoare $a_E = 2{,}5$ pe cînd valorile coeficienților termenilor superiori variază în limite largi.

O ecuație de tipul (13.24) propusă de De Bruyn [54] și avînd coeficientul $b_E = 1{,}551$ a fost utilizată pentru a explora sistematic influența condițiilor de obținere a latexurilor asupra viscozității lor, de către Kuznețov și col. [55—58]; acești autori au ajuns la concluzia, ilustrată de figura 13.8, că o ecuație de tipul (13.24) incluzînd și termenul de ordinul al treilea, descrie mult mai bine comportarea latexurilor polidisperse concentrate decît ecuația de tipul (13.23). Valorile calculate cu cele

Scanned with OKEN Scanner

două ecuații se apropie în domeniul fracțiilor volumice sub 0,55 dar diverg considerabil în domeniul concentrațiilor mari.

În emulsii cu concentrații mari ale fazei disperse ($\varphi_p > 0{,}4 \ldots 0{,}5$) sau la dimensiuni foarte mici ale particulelor, viscozitatea relativă crește mai rapid cu creșterea φ_p decît prevede ecuația (13.23). Curgerea devine pseudoplastică și mici creșteri ale fracției volumice a polimerului determină creșteri importante ale viscozității relative iar în ultimă instanță latexurile pot prezenta curgere plastică. În aceste condiții crește brusc agregarea particulelor datorită faptului că la mărirea φ_p crește numărul picăturilor aflate în proximitate în fiecare moment al timpului. La valori mici ale forfecării, care nu modifică sensibil structura agregatelor, fiecare agregat se comportă ca o unitate reologică cu un volum mai mare decît suma volumelor particulelor ce-l compun deoarece în interiorul agregatului este reținută o anumită cantitate din faza apoasă [59] și astfel se modifică raportul volumelor efective ale fazelor continuă și discontinuă. În condițiile împachetării optime, agregatele se leagă într-o structură continuă.

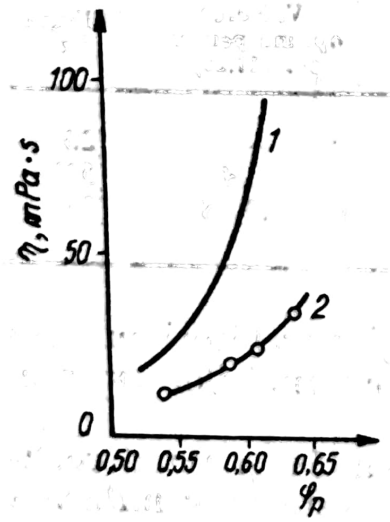


Fig. 13.8. Compararea datelor calculate (——) și experimentale (o) pentru viscozitatea latexului cu particule aglomerate

1 — calculat cu ecuația (13.23); *2* — calculat cu ecuația (13.24.)

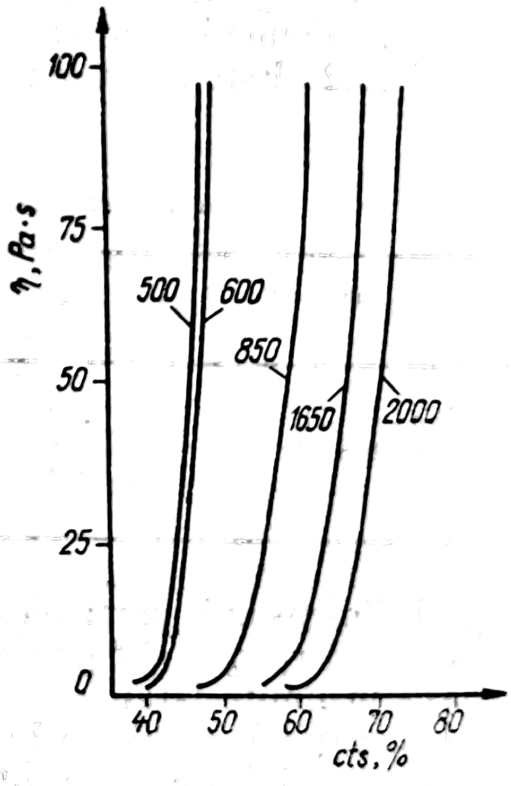


Fig. 13.9. Influența concentrației asupra viscozității unor latexuri butadien-stirenice cu particule de diferite mărimi (notate pe curbe, în A).

Interferența concentrației și dimensiunii particulelor în influențarea viscozității latexurilor este convingător ilustrată cu datele privind latexuri de cauciucuri butadien-stirenice, grupate în figura 13.9 (după [60, p. 245]).

Comportarea nenewtoniană a latexurilor sintetice a fost investigată sistematic de Maron și colaboratorii săi (a se vedea [20—22 și 28]) care au găsit că se poate reda comportarea unor astfel de latexuri prin ecuații de tipul:

$$\log (\eta_u/\eta_a) = ab\varphi_p(1 - a/\varphi_p) \qquad (13.25)$$

admițînd că latexurile urmează o lege reprezentată prin relația (13.1) între efortul de forfecare și viteza de forfecare și în care a și b sînt constante. Este interesant să se compare valoarea raportului $(\eta_u - \eta_a)/\eta_a\varphi_p$ dat de ecuația (13.25) cu cel prevăzut de teoria lui Einstein asupra suspensiei de sfere rigide, în cazul cînd φ_p tinde la zero. În cazul relației Einstein, valoarea limită este 2,5; făcînd anumite presupuneri pentru grosimea finită a stratului interfacial și luînd valorile găsite experimental pentru constantele a și b, valoarea limită a raportului obținut din ecuația lui Maron și col. este între 2,03 și 2,25 [28]. Pornind de la alte ipoteze, cu alte ecuații ale viscozității funcție de fracția volumică a particulelor, s-au obținut valori limită de 2,5 [5, p. 512].

Ecuația (13.25) permite să se prevadă că viscozitatea latexului va deveni infinită pentru $\varphi_p = a^{-1}$. Se poate, de asemenea, observa că viscozitatea va deveni infinită la valori ale lui $\varphi_p = 0{,}74$[1)] pentru sfere rigide uniforme (iar pentru sfere de mărime neuniformă, la valori ceva mai mari ale fracției volumice φ_p) [30].

13.3.3. INFLUENȚA MĂRIMII PARTICULELOR ȘI A DISTRIBUȚIEI PARTICULELOR DUPĂ MĂRIME. FORMA PARTICULELOR

În practica obținerii și utilizării latexurilor s-au stabilit ca reguli generale următoarele: la același conținut de polimer, latexul cu particule mai mari și/sau cu distribuție mai largă a particulelor după mărime, prezintă viscozitate mai mică. Totuși, asemenea efecte nu pot fi atribuite univoc acestor cauze, efectul putînd să rezulte și din acțiunea (sau combinația de acțiuni) a altor factori, cum sînt conținutul de stabilizatori, conținutul de electroliți, temperatura etc.

[1] Admițînd împachetarea romboedrică a sferelor .

Latexul de Hevea brasiliensis, fiind un produs natural, nu este supus unei variații prea mari atunci cînd provine din aceeași plantație dar, pentru diferite scopuri tehnice și economice, se practică frecvent amestecarea latexurilor din diferite surse ceea ce face ca mărimea medie și distribuția după mărime a particulelor să varieze în limite destul de largi și să fie greu de studiat. Este însă util de remarcat în studiul recent al unui specialist în domeniul latexului natural [61] o comparație cu latexul poliizoprenic artificial în care viscozitatea mai scăzută a acestuia din urmă (pe tot domeniul de concentrații explorat, așa cum se arată în figura 13.10) este atribuită deosebirii în distribuția după mărime a particulelor (deși cele două tipuri de latexuri difereau și prin alte caracteristici).

Latexurile sintetice pot fi însă obținute într-o gamă largă de diametre medii și de distribuții ale mărimii particulelor. Unele latexuri pot fi obținute cu o distribuție monomodală (în condiții speciale se obțin distribuții foarte înguste, latexuri practic monodisperse așa cum este latexul polistirenic Dow 580G, mult studiat [62]) sau cu distribuții multimodale. Efectul polidispersității asupra comportării la curgere a început să fie investigat sistematic în lucrările lui Maron și Madow [22, 63] și au fost extinse de Johnson și Kelsey [64]. Astfel s-a arătat că, pentru amestecuri de latexuri stiren-butadienice polidisperse ale căror diametre medii difereau prin factorul doi, valorile viscozităților amestecurilor de două latexuri se situează intermediar pe toată gama raportului de amestec dar dau densități de împachetare mai compacte (valori mai mari ale fracției volumice la viscozitate infinită) decît fiecare din latexurile individuale. Pentru a obține o viscozitate cît mai scăzută, diferența între dimensiunile celor mai mari și celor mai mici particule trebuie să fie

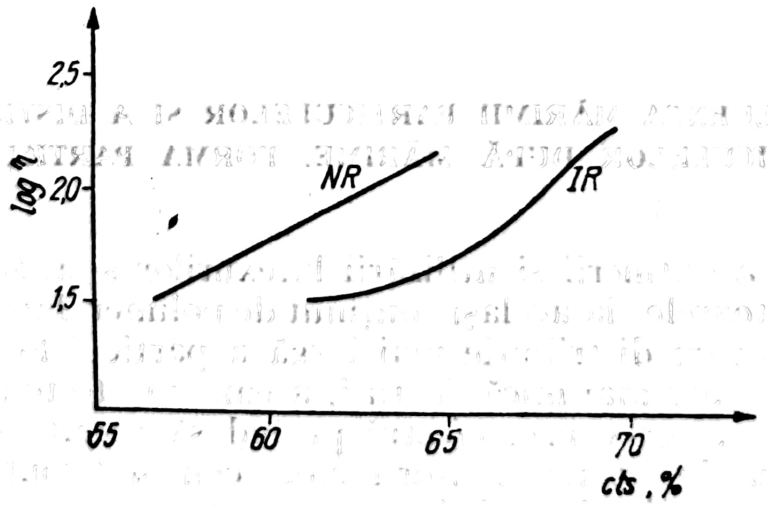


Fig. 13.10. Relația între concentrația latexului și viscozitate (Brookfield) pentru cauciuc natural (NR) și *cis*-poliizopren sintetic (IR).

maximă și cel puțin 75% din particulele latexului trebuie să revină dimensiunii mari [64]. Aceste rezultate au fost ulterior confirmate și de alți autori [65, 66].

Așa cum s-a mai observat, mărimea particulei nu intervine în ecuația lui Einstein (13.20) și nici în diferitele ei dezvoltări (13.23; 13.24). Eagland și Kay [67] au arătat posibilitatea utilizării ecuației propuse de Mooney [68] pentru a reda comportarea la curgere a latexurilor de acetat de polivinil cu diferite mărimi și distribuții după mărimi ale particulelor. Relația are forma:

$$\frac{\varphi_p}{\log \eta_r} = \frac{2{,}303}{2{,}5 f_M} - \frac{2{,}303}{2{,}5} k_2 \varphi_p \qquad (13.26)$$

unde f_M este un factor de corecție iar k_2 este factorul de curbură legat de interacțiunile între particule. England și Kay [67], pentru latexuri de acetat de polivinil, au confirmat în lucrările lor rezultatele anterioare [52, 69] efectuate cu latex de polistiren găsind că valoarea k_2 scade cu creșterea mărimii particulei; de asemenea ei au constatat că acest coeficient scade cu lărgirea distribuției particulelor.

O ecuație pentru calcularea viscozității suspensiilor multimodale plecînd de la relațiile viscozitate-concentrație ale suspensiilor unimodale componente ale sistemului a fost propusă de către Faris [70].

Un alt mod de abordare a influenței dimensiunii particulelor asupra viscozității sistemelor disperse a fost propus de către Sherman [71] care a arătat că, întrucît $\ln(\eta_\infty/\eta_a)=0$, dacă $1/l_m$ este foarte mic și $\ln(\eta_\infty/\eta_a)$ atinge maximum la $1/l_m \to \infty$, există relația:

$$\ln \frac{\eta_\infty}{\eta_a} \sim \alpha_D \cdot \frac{1}{l_m} \qquad (13.27)$$

unde η_∞ este viscozitatea suspensiei la diluție infinită, l_m — distanța medie între particule, α_D — constantă dependentă de diametrul mediu al particulelor.

Relația (13.27) a fost aplicată la o serie de sisteme, atît cu comportare newtoniană cît și nenewtoniană pentru care se cunoșteau dimensiunea medie și distribuția după mărime a particulelor (unele au fost monodisperse, multe au avut distribuții înguste). Datele pentru latexuri de polistiren sînt prezentate în figura 13.11 (după [71]) dar relația a fost verificată și pentru emulsii ulei/apă și apă/ulei stabilizate cu tenside neionogene și pentru dispersii de sfere solide. Datele pentru sisteme (aproape) monodisperse prezintă dependență liniară de forma

$$\log \frac{\eta_\infty}{\eta_a} = \alpha_D \frac{1}{l_m} - A_\eta \qquad (13.28)$$

Scanned with OKEN Scanner

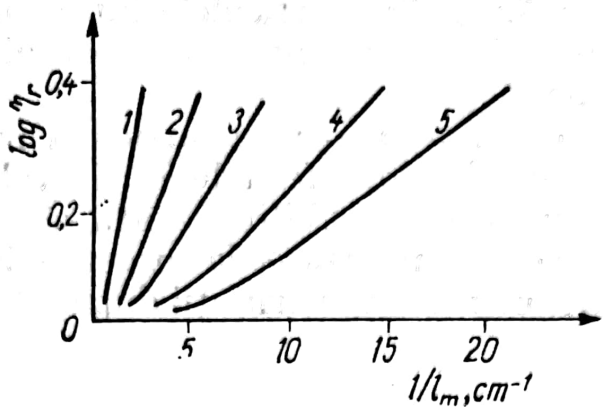


Fig. 13.11. Dependența viscozității relative (η_r) de distanța medie între particule (l_m) pentru latexuri de polistiren. Diametrul mediu al particulelor, în μm:

1 — 0,871; *2* — 0,424; *3* — 0,249; *4* — 0,148; *5* — 0,099.

unde α_D este panta dreptei iar A_η reprezintă interceptul ordonatei care în toate cazurile are valoare apropiată de 0,15. Sistemele diluate urmează ecuația (13.28) cînd fracția volumică atinge o astfel de valoare încît ecuația lui Einstein (13.20) devine inoperantă.

Forma particulelor. Influența formei particulelor de polimer asupra viscozității latexurilor nu este studiată, principala explicație fiind, probabil, faptul că ipoteza formei sferice este, de obicei, o aproximație satisfăcătoare în cazul acestor sisteme. Dependența curgerii de forma particulelor în sistemele disperse prezintă interes practic și teoretic și cititorul interesat poate aborda acest aspect pornind de la trecerea în revistă făcută de Smith [72].

13.3.4. INFLUENȚA POLIMERULUI

Natura polimerilor din latexuri este foarte variată, variația provenind din natura monomerilor (comonomerilor), precum și din condițiile de polimerizare. O imagine asupra principalelor tipuri de polimeri întîlniți în latexuri se poate obține din tabelul 13.3.

În studiile reologice asupra latexurilor, particulele de polimer sînt considerate ca sfere rigide, inerte. Acest mod de abordare reflectă desigur nu ignorarea posibilelor influențe, ci, mai curînd, dificultatea abordării lor fie și numai sub aspect calitativ.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13.3

Principalele tipuri de polimeri din latexuri

Monomerul	Structura unității de (co)monomer	Tipuri de (co)polimeri
Monoolefine (monomeri vinilici)		
Etilenă	$-CH_2-CH_2-$	polietilenă; copolimeri cu acetat de vinil și esteri acrilici
Propilenă	$-CH(CH_3)-CH_2-$	polipropilenă
Clorură de vinil	$-CHCl-CH_2-$	clorură de polivinil; copolimeri cu acetat de vinil și esteri acrilici
Clorură de viniliden	$-CCl_2-CH_2-$	clorură de poliviniliden; copolimeri cu clorură de vinil, acetat de vinil, esteri acrilici
Stiren	$-CH(C_6H_5)-CH_2-$	polistiren; copolimeri cu esteri acrilici, acrilonitril, diolefine
Acrilonitril	$-CH(CN)-CH_2-$	poliacrilonitril; copolimeri cu esteri acrilici, stiren, diolefine
Esteri acrilici	$-CH(COOR)-CH_2-$ ($R = C_1...C_3$ alchil)	poliacrilați; copolimeri cu mulți alți monomeri vinilici
Esteri metacrilici	$-C(CH_3)(COOR)-CH_2-$ ($R = C_1...C_3$ alcil)	polimetacrilați; copolimeri cu mulți alți monomeri vinilici
Esteri de vinil	$-CH(OOCR)-CH_2-$	acetat, propionat și alți esteri de polivinil; copolimeri cu mulți alți monomeri vinilici
Eteri de vinil	$-CH(OR)-CH_2-$	eteri polivinilici; copolimeri cu alți monomeri vinilici
Diolefine (monomeri dienici)		
Butadienă	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$ și alte structuri izomere	polibutadienă; copolimeri cu stiren, acrilonitril, esteri acrilici
Izopren	$-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-$ și alte structuri izomere	poliizopren (natural și sintetic)
Cloropren	$-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-$	policloropren

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitatea polimerului aflat în faza dispersă poate fi modificată prin introducerea în sistem a unor plastifianți [73, p. 20] așa cum se practică într-o serie de cazuri în tehnică [4, p. 131; 5, p. 750]. Aceaste modificare este însoțită și de creșterea fracției volumice a fazei disperse. Un caz special îl constituie polimerii hidrofili care, depinzînd de natura grupelor funcționale conținute, pot suferi umflare variabilă în funcție de pH, chiar cu faza apoasă, mergînd pînă la cazul limită al dizolvării [74, p. 606].

Influența nemijlocită a naturii polimerului a fost studiată, de obicei, în cazul latexurilor numai în intenția de corelare cu proprietățile produselor ce se fabrică din latex prin diferite procedee. Recent, însă Kuznețov și col. [75] au publicat date asupra proprietăților latexurilor acrilonitril-butadienice (NBR) cu globule eterogene. Încurajați de rezultatele obținute anterior, în același laborator, în sinteza unor latexuri stiren-butadienice cu compoziție „stratificată "[76], au aplicat același procedeu și pentru copolimerizarea butadienei cu acrilonitril. Polimerizarea s-a făcut în două stadii; în primul stadiu s-au obținut „germenii" globulelor din polibutadienă sau NBR cu 10% acrilonitril iar în faza a doua — cu conținut ridicat de acrilonitril (circa 40% și circa 50% acrilonitril). Cantitatea de emulgator a fost astfel dozată ca, în momentul introducerii celei de a doua porțiuni de monomeri, în sistem să lipsească miceliile. În toate probele conținutul mediu al comonomerilor a fost același. Principalele proprietăți ale latexurilor obținute sînt prezentate în tabelul 13.4 (după [75]); diametrul mare al particulelor din proba 3 este caracteristic polimerizării cu germeni.

Tabelul 13.4

Proprietățile unor latexuri acrilonitril-butadienice cu compoziție variabilă în interiorul globulelor

Proprietăți	Probele		
	1 (etalon)	2	3
Conținut butadienă/acrilonitril, % greutate			
în germeni	—	90/10	100/—
în zona periferică	—	60/40	50/50
total	74/26	74/26	74/26
Reziduu uscat, % greutate	29,80	31,06	30,04
pH	9,5	8,7	9,2
Tensiune superficială, mN/m	53,8	47,5	45,6
Diametrul mediu al particulelor, nm	135	140	215
Stabilitate mecanică, % coagul	4,5	3,5	4,1

Scanned with OKEN Scanner

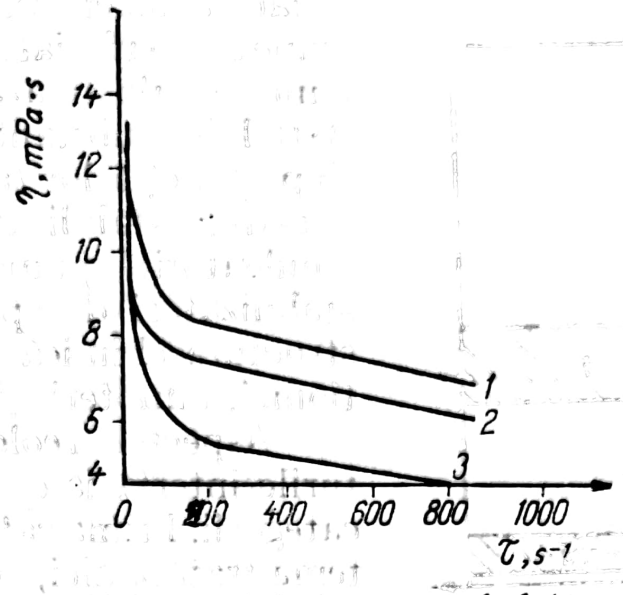


Fig. 13.12. Curbele de curgere ale latexurilor acrilonitril-butadienice *1*, *2*, *3* (din tabelul 13.4) (determinate la 20°C, cu aparatul Rheotest-2, rotor N).

Comportarea diferită la curgere a celor trei probe de latex NBR este prezentată în figura 13.12 (după [75]). Viscozitatea mai redusă a probelor 2 și 3 cu conținut mai mare de grupe polare la suprafață este explicată prin scăderea energiei de adsorbție a tensidelor la interfața polimer/fază apoasă (deși în cazul probei 3 intervine indiscutabil și diferența de mărime a particulelor).

Realizarea polimerizării cu dirijarea compoziției în mod diferit la interiorul și la suprafața globulelor este o cale cu interesante perspective tehnice și economice mai ales în obținerea latexurilor destinate a fi utilizate ca adezivi (sau în procese în care adeziunea are rol hotărîtor) sau pentru modificări chimice ulterioare și de aceea este de așteptat ca studiile reologice asupra lor să se dezvolte.

13.3.5. INFLUENȚA STRATURILOR INTERFACIALE

Ca orice sistem dispers cu interfață mare, latexurile sînt termodinamic nestabile și, pentru menținerea proprietăților coloidale ale sistemului timp îndelungat, suprafața particulelor trebuie hidrofilizată ceea ce se obține prin introducerea în sistem a unor substanțe tensioactive. Moleculele și/sau ionii substanțelor tensioactive adsorbite la interfață sînt hidratate și formează stratul protector (stabilizant).

Substanțele superficial active se caracterizează în principal prin capacitatea lor ca, chiar la concentrații mici, să reducă tensiunea super-

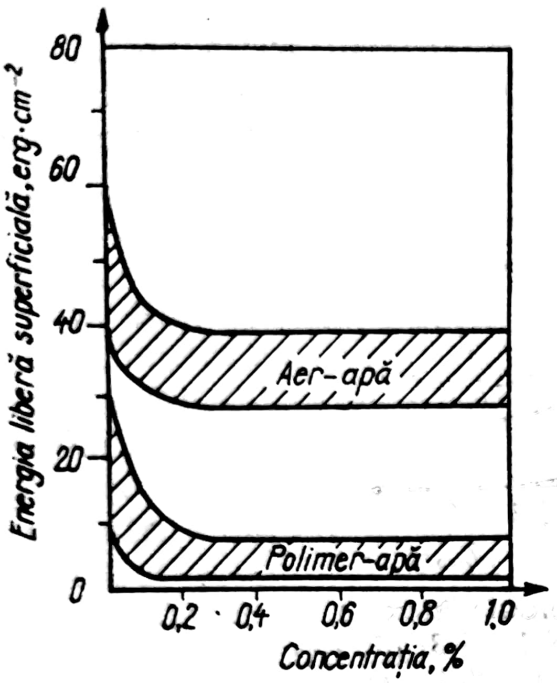


Fig. 13.13. Scăderea energiei libere superficiale și interfaciale prin introducerea de substanțe tensioactive în latex.

ficială a fazei apoase precum și tensiunea interfacială polimer/serum, așa cum se ilustrează în figura 13.13. Astfel de substanțe se pot clasifica după funcția lor (agenți de udare, dispersare, stabilizatori de dispersie, emulgatori, spumanți, antispumanți, stabilizatori de spumă etc.) sau după structura chimică (agenți anionici, cationici, amfoteri și neionogeni).

Aspectele reologice legate de straturile interfaciale se pot grupa în două categorii. Prima categorie, care privește tema tratată aici, cuprinde modul cum straturile interfaciale influențează reologia sistemului dispers în ansamblu. Cea de a doua categorie, care considerăm că iese din limitele lucrării de față, privește reologia stratului de tensidă ca atare, ce nu a putut fi examinată direct în sisteme disperse ci a fost simulată în pelicule adsorbite pe suprafețe plane staționare, deși există îndoieli [30, p. 291] că rezultatele unor astfel de cercetări se pot corela cu comportarea emulgatorilor supuși forfecării în sistemele disperse.

În mod logic, problema influenței straturilor interfaciale ar trebui abordată pornind de la cazul simplificat al latexurilor „curate", fără emulgator și fără electroliți dar, pentru motive ce se vor explicita cu ocazia discutării efectului electroliților și pentru evitarea repetării, aceste aspecte vor fi discutate în subcapitolul 13.3.7.

Celelalte condiții fiind egale, *natura emulgatorului* care formează stratul interfacial prezintă influență asupra comportării reologice a latexului datorită faptului că grosimea efectivă a stratului este diferită la diferiți emulgatori ca și gradul de hidratare a lui. Astfel se cunoaște [15] că viscozitatea este influențată nu numai de natura anionului tensioactiv, ci și de a cationului monovalent al săpunului: viscozitatea latexurilor crește, de exemplu, la înlocuirea cationilor în seria K^+, Na^+, Li^+ efectul fiind mai însemnat la folosirea ca emulgatori a sărurilor acizilor slabi (colofoniu, acizi grași) decît în cazul alchilarisulfonaților.

Influența lungimii catenei acizilor grași folosiți ca emulgatori (sub forma săpunurilor de potasiu) a fost studiată de Kuzneţov și Lebedev [55] pentru cazul unor copolimeri stiren-butadienici. Curbele viscozității în funcție de fracția volumică a polimerului, așa cum se prezintă în figura

Scanned with OKEN Scanner

13.14 (după [55]) arată că viscozitatea, la orice conținut de polimer, crește odată cu lungimea catenei anionului. Acest efect a fost atribuit [55] creșterii volumului hidrodinamic efectiv al particulelor. Studiind influența săpunurilor de sodiu ale diferiților acizi grași asupra latexurilor de clorură de polivinil, alți autori [77] au găsit că, în locul unei creșteri monotone, viscozitatea este relativ scăzută cu caproat și este destul de ridicată cu laurat, scade ușor cu miristat și palmitat și crește atingînd cea mai mare valoare cu stearat.

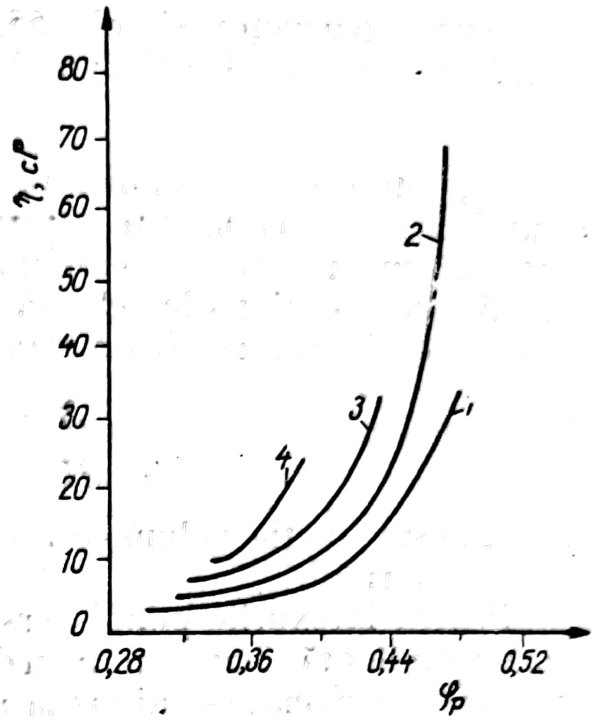


Fig. 13.14. Influența lungimii catenei acizilor grași folosiți ca emulgatori (săpunuri de potasiu) asupra relației între viscozitate și fracția volumică a copolimerului stirenbutadienic în latexuri obținute prin polimerizare în emulsie: *1*—laurat; *2*—miristat; *3*—palmitat; *4*—stearat.

Studii mai vechi [78] au arătat în cazul latexurilor de polistiren că stabilitatea latexurilor cu tenside neionice este proastă dar latexurile conținînd cupluri de tenside anionice și neionice sînt mai stabile decît latexurile obținute cu fiecare emulgator în parte iar faptul observat a fost atribuit unei manifestări combinate a factorilor electrici și sterici. Ulterior, alți autori [79, 80] au dezvoltat astfel de studii pe latexuri de copolimeri stiren-butadienici preaglomerate și pe latexuri de cauciuc natural observînd creșterea viscozității latexurilor la adăugarea de tenside slab hidrofile (alcool monilic etoxilat cu cinci moli de etilenoxid) ca și a unui exces de tensidă anionică (oleat de potasiu) pe cînd introducerea unei tenside puternic hidrofile permite distrugerea asociatelor reversibile și scăderea viscozității structurale; amestecul celor două tenside neionogene reduce viscozitatea structurală pe cînd amestecul de săpun de potasiu și tensidă slab hidrofilă structurează considerabil latexul.

Grosimea efectivă a stratului protector poate fi determinată prin metode viscozimetrice [55, 56, 81], dilatometrice [82], termografice [83] și variază de la cîteva unități la cîteva zeci de nanometri, în funcție de natura și cantitatea emulgatorului, precum și de gradul de acoperire a interfeței (așa numita saturare de absorbție care este de obicei între 10 și 100% [74]).

Astfel, Kuznețov și col. [55, 56] plecînd de la o ecuație de tipul (13.23) propusă de De Bruyn [54] au înlocuit fracția volumică

$$\varphi_p = k\,\varphi'_p \tag{13.29}$$

unde φ'_p este fracția volumică propriu-zisă a polimerului iar K — coeficientul creșterii ei aparente datorită straturilor protectoare antrenate de particulă în curgerea sistemului. Făcînd calcule simple, Kuznețov și col. [55, 56] au ajuns la relațiile pentru determinarea grosimii (δ) și a gradului de hidratare (H_e) a stratului de emulgator, astfel:

$$\delta = r_p \sqrt[3]{K - 1} \tag{13.30}$$

$$H_e = (K - \varphi_e - 1)\, M_e / 18\varphi_e \tag{13.31}$$

unde φ_e este fracția volumică a emulgatorului; M_e — masa moleculară a emulgatorului.

Pentru latexurile polidisperse concentrate ecuația de tipul (13.23) a fost completată și cu un termen de ordinul al treilea iar pentru grosimea stratului interfacial s-a ajuns la relația:

$$\delta = (K - 1)\frac{\bar{D}_{VS}}{6} \tag{13.32}$$

unde $\bar{D}_{VS}$ este diametrul mediu de volum-suprafață al particulelor de polimer. Un exemplu de evaluare a grosimii straturilor interfaciale pentru o serie de latexuri stiren-butadienice s-a prezentat în tabelul 13.1.

În final este util de reținut că, după regula generală [15], viscozitatea newtoniană a latexurilor crește pe măsură ce se adaugă emulgator în ele. La adaosuri mici, cît timp substanța tensioactivă se adsoarbe la interfața polimer/fază apoasă, acest efect este redus dar, după completarea stratului monomolecular adsorbit și apariția miceliilor în faza apoasă, efectul devine marcant datorită modificării viscozității mediului de dispersie (a se vedea și subcapitolul 13.3.6) concomitent cu creșterea pronunțată a viscozității structurale a sistemului.

13.3.6. INFLUENȚA VISCOZITĂȚII FAZEI CONTINUE

Viscozitatea sistemelor disperse se exprimă adesea ca diferență între viscozitatea sistemului și viscozitatea fazei continue pure. Trebuie observat, însă, că în cazul multor sisteme disperse, inclusiv în cazul tuturor latexurilor de interes aplicativ, faza continuă conține numeroase alte substanțe; în cazul latexurilor poate fi vorba de prezența substanțelor tensioactive, modificatorilor de viscozitate, electroliților, agenților de vulcanizare, agenților de protecție, acceleratorilor de vulcanizare, șarjelor, pigmenților și altele, fiecare dintre acestea fiind susceptibilă de a

Scanned with OKEN Scanner

modifica într-un anumit sens și într-o anumită măsură viscozitatea mediului de dispersie. În sfîrșit, efectul temperaturii se resimte în primă instanță prin modificarea viscozității fazei continue, așa cum se va discuta în subcapitolul 13.3.8.

Considerînd mediul de dispersie apa în stare pură, trebuie încă să se ia în considerare că studiile pe straturi de lichide de 10 ... 25 nm au arătat că viscozitatea lor este considerabil mai mare decît viscozitatea aceloraşi lichide în volum mare [30]. În latexurile de înaltă concentrație particulele de polimer sînt separate prin pelicule de fază apoasă foarte subțiri, chiar la viteze de forfecare mari. Dacă rezultatele măsurătorilor pe pelicule subțiri de lichide pot fi extinse la sistemele disperse concentrate, este posibil ca η_r mare a unor astfel de latexuri să conțină implicit și efectul valorii mari a viscozității fazei continue în aceste circumstanțe. Pe de altă parte, scăderea rapidă a η_r observată la aplicarea forfecării, poate fi provocată de o scădere a viscozității fazei continue deoarece la distrugerea parțială reversibilă a agregatelor crește distanța între particule.

În tehnologia latexurilor se utilizează pentru anumite scopuri modificatori de viscozitate și coloizi de protecție, ambele categorii de substanțe putînd fi cuprinse în aceeași grupă — de hidrocoloizi adică de substanțe macromoleculare ce formează în apă un sistem liofilic coloid tipic.

În acest scop s-au folosit și se folosesc și în prezent numeroase substanțe naturale cum ar fi hidrocoloizi din plante (alginați, gumă arabică, gumă karaya etc.), amidon, proteine (cazeină, clei de oase, gelatină, hemoglobină). Treptat însă s-au dezvoltat și se impun tot mai mult produsele de sinteză (sau semisinteză) cum sînt diferitele sorturi de alcool polivinilic, derivați de celuloză (eteri hidroxialchilici, eteri carboxialchilici), poliacrilați și polimetacrilați cu diferite grade de hidroliză, sub forma sărurilor alcaline sau de amoniu, copolimeri cu conținut de grupe carboxil. Unele caoline coloidale au fost utilizate în trecut și ca modificatori de viscozitate. Aceste substanțe sînt denumite uneori și agenți de îngroșare, acest termen nefiind însă recomandabil deoarece adesea influența substanțelor discutate aici este mult mai complexă și mai profundă decît ar putea să sugereze acest termen: întregul aspect al relației între efortul de forfecare și viteza de forfecare poate fi modificat prin introducerea în sistem a hidrocoloizilor.

Hidrocoloizii pot funcționa și în calitate de dispersanți și stabilizatori de emulsie, de aceea în astfel de destinații sînt numiți coloizi de protecție. Este important însă să se rețină că nu este posibilă separarea efectului stabilizant de influența asupra curgerii sistemului dispers[1].

[1] În plus, astfel de substanțe pot avea și alte efecte, cum ar fi accelerarea cremării și a sedimentării polimerului din latex.

Cu mai bine de douăzeci de ani în urmă, Brown și Garret [84] au atras atenția că în comportarea la curgere a unui sistem latex-hidrocoloid, de regulă, nu avem de a face cu un efect simplu aditiv al comportării componentelor. Lipsa unei corelații simple între viscozitatea soluției hidrocoloidului și efectul de modificare a viscozității latexului conduce la ideea că mecanismul de modificare a viscozității nu cuprinde numai modificarea viscozității fazei continue ci implică fenomene de formare a unor aglomerate reversibile, a unor legături de diferite tării între particulele de polimer și moleculele sau miceliile hidrocoloidului ce au de asemenea o comportare reversibilă în cîmpul forțelor mecanice: aceste fenomene se reflectă în manifestarea mai pregnantă a viscozității structurale și în comportarea tixotropă. A fost propusă o relație simplă între efortul de forfecare (τ) și viteza de forfecare ($\dot{\gamma}_a$) de forma:

$$\tau = k\,(\dot{\gamma}_a - \dot{\gamma}_{a0})^2 \qquad (13,33)$$

dar, totodată s-a observat că manifestarea concretă a diferitelor sisteme latex-hidrocoloid este particulară pentru fiecare cuplu în parte. Viscozitatea soluțiilor de hidrocoloizi crește de obicei monoton cu concentrația pe cînd în cazul multor sisteme latex-hidrocoloid dependența de concentrație prezintă adesea curbe cu maxim. Prezența grupelor polare în moleculele hidrocoloizilor, mai ales cînd este vorba de grupe carboxil, face ca în comportarea soluțiilor acestora și a sistemelor latex-hidrocoloid să influențeze apreciabil valoarea pH și conținutul unor electroliți.

Pentru exemplificarea comportării sistemelor latex-hidrocoloid vor fi prezentate datele publicate relativ recent [85] asupra influenței metilcelulozei (grad de polimerizare 100, conținut de grupe metoxi 30%) și carboximetilcelulozei (grad de polimerizare 67, grad de substituție 43, conținut de grupe carboxil 0,5) în latexul stiren-butadienic de tip SKS-50GPS. Așa cum se vede în figura 13.15 și în tabelul 13.5 (după [85]),

Tabelul 13.5

Influența unor hidrocoloizi asupra comportării la curgere a latexurilor

Constantele din ecuația (11.30)	Conținut[1] de hidrocoloid, %	Metilceluloză		Carboximetilceluloză	
		în apă	în latex	în apă	în latex
K	0,5	1,6	83,0	1,4	4,0
	1,5	21,9	680,0	1,4	43,0
	2,5	90,0	1150,0	8,9	112,0
α	0,5	1,00	0,42	1,0	0,46
	1,5	0,94	0,20	0,91	0,31
	2,5	0,92	0,18	0,90	0,30

[1] În latex, concentrația se referă la faza apoasă

Scanned with OKEN Scanner

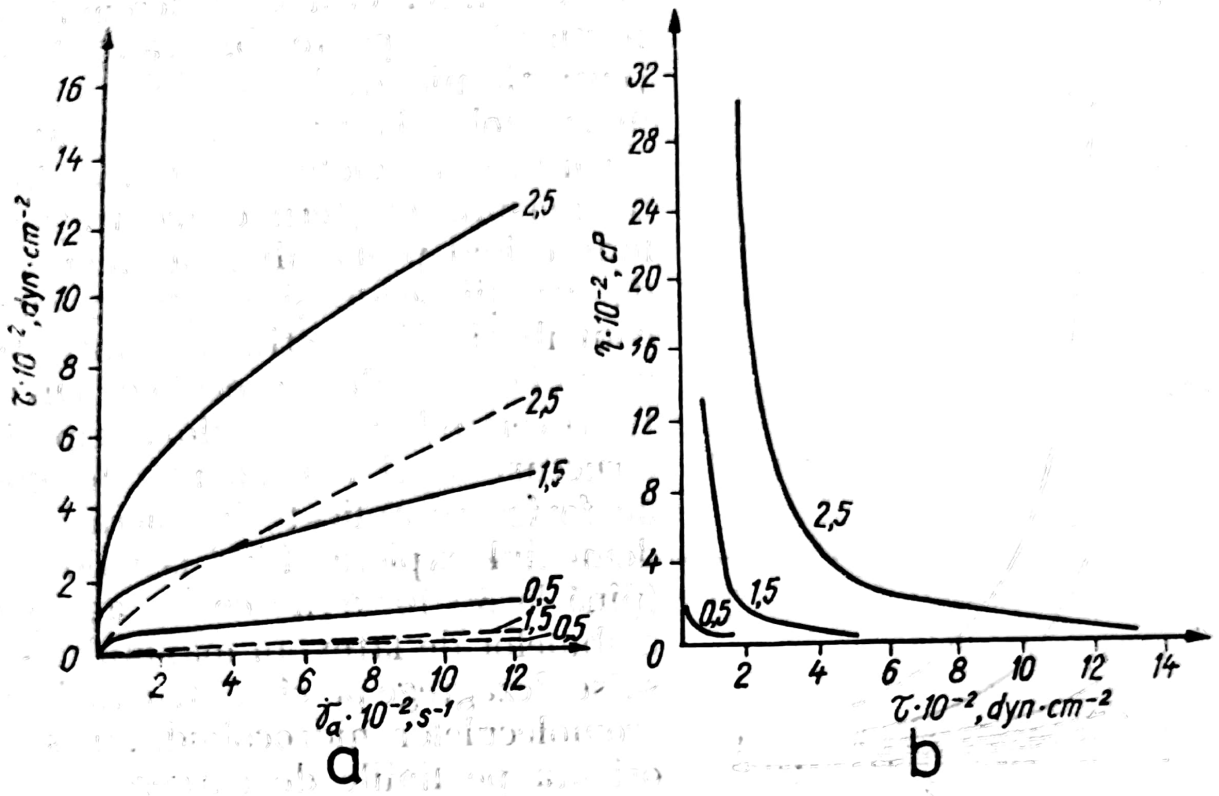


Fig. 13.15. Dependența viscozității de viteza de forfecare (*a*) și de efortul de forfecare (*b*) în soluții apoase (— — — —) și în latex stiren-butadienic (————), cu carboximetil-celuloză. Pe curbe se indică în % conținutul de hidrocoloid în apă, respectiv în faza apoasă a latexului.

soluțiile de metilceluloză și carboximetilceluloză cu conținut de 0,5% hidrocoloid au comportare newtoniană ($\alpha = 1$) pe cînd soluțiile mai concentrate prezintă curgere pseudoplastică. Ecuația propusă este de tipul

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}_a^{\alpha} \qquad (13.34)$$

Abaterea observată la depășirea anumitei concentrații (0,5%) poate fi o indicație că pe măsura creșterii conținutului de hidrocoloid se modifică și natura fenomenului reologic. Acest fapt este confirmat și de datele din figura 13.16 (după [85]) reprezentînd relația între viscozitatea relativă (η_r) și concentrația hidrocoloidului în faza apoasă. Scăderea viscozității relative cu concentrația nu este tipică pentru soluțiile de hidrocoloizi [86] și fenomenul observat a fost explicat [85] prin faptul că introducerea hidrocoloidului aduce nu numai variații cantitative, ci și modificări calitative ale comportării latexurilor. Dacă în sistemul latex-hidrocoloid se au în vedere, ca fiind principale în acest caz, două tipuri de interacțiuni hidrocoloid-hidrocoloid (interacțiune între macromolecule) și hidrocoloid-

Scanned with OKEN Scanner

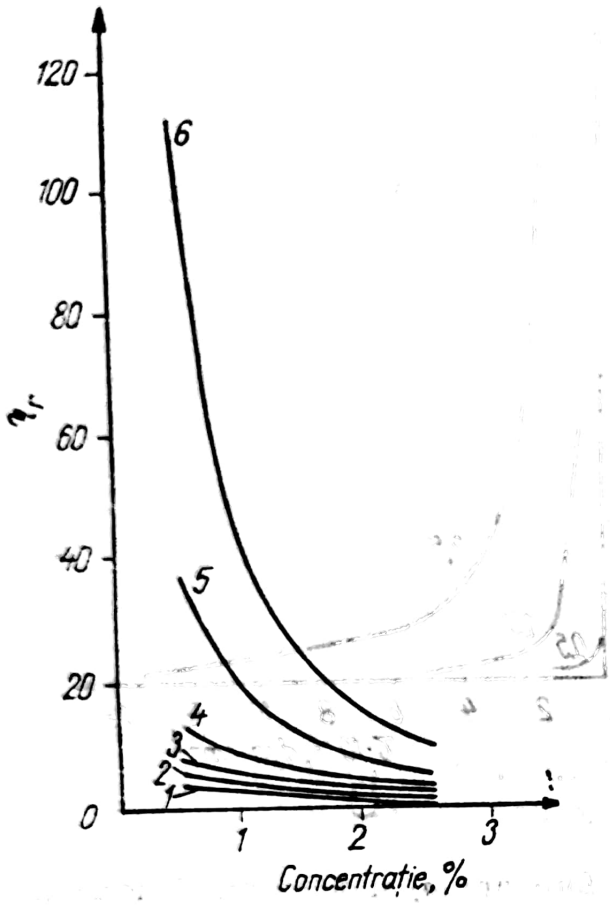


Fig. 13.16. Dependența viscozității relative a latexului stiren-butadienic de concentrația de hidrocoloid în faza apoasă. Carboximetilceluloză — curbele *1*, *2* și *3*. Metilceluloză — curbele *4*, *5*, și *6*. Viteza de forfecare: *1* și *4* — 145,8 s^{-1}; *2* și *5* — 48,5 s^{-1}; *3* și *6* — 16,2 s^{-1}.

latex (interacțiune macromoleculă-particulă) se poate observa că, la concentrații mici de hidrocoloid, o aceeași macromoleculă a acestuia se poate adsorbi pe două globule de latex [76] iar pe măsura creșterii concentrației de hidrocoloid probabilitatea unor astfel de situații scade și crește în schimb contribuția interacțiunilor între macromoleculele de hidrocoloid. Distrucția reversibilă a celor două tipuri de structuri va fi dependentă de efortul de forfecare aplicat; în lucrarea [85] domeniul explorat fiind la valori mici (pînă la $3 \cdot 10^3$ dyn $\cdot$ cm^{-2}) agregatele globulelor de latex au mai multe șanse să se dezagrege pe cînd structurile macromoleculelor hidrocoloidului se vor orienta pe liniile de curgere păstrîndu-și integritatea și efectul global observat va fi o scădere accentuată a viscozității relative.

Figura 13.15 și tabelul 13.5 mai dau posibilitatea să se observe deosebirile cantitative și calitative între comportarea soluțiilor apoase de hidrocoloid și a latexurilor în care hidrocoloidul a fost introdus în faza apoasă. Efectul apreciabil mai puternic al metilcelulozei a fost atribuit [85] masei moleculare mai mari a probei folosite în cadrul experiențelor.

13.3.7. EFECTUL ELECTROLIȚILOR ȘI *p*H-ULUI. EFECTUL ELECTROVÎSCOS

Efectul electroliților se poate manifesta în întreaga comportare a latexului începînd de la comportarea la curgere și pînă la aglomerare (iar apoi în unele proprietăți ale produselor obținute din latex).

Baza logică de abordare a studiului influenței electroliților este cazul latexurilor fără emulgator și a căror fază apoasă este deionizată. În astfel de lucrări, Fryling [88], Brodnyan și Kelley [89] și mai recent, van den Hull și Vanderhoff [18] au prezentat măsurători de viscozitate

Scanned with OKEN Scanner

ale latexurilor după ce au fost supuse dializei pentru îndepărtarea urmelor de electroliți iar apoi au fost restabilizate prin adăugarea anumitor cantități de săruri. Astfel s-a găsit că îndepărtarea electroliților determină o puternică creștere a viscozității iar reintroducerea electrolitului readuce latexul la comportarea inițială. În tabelul 13.6 (după [18]) se redă

Tabelul 13.6

Influența fracției volumice a polimerului asupra viscozității specifice reduse a unui latex de polistiren, fără emulgator și deionizat

Fracția volumică a polimerului φ_p	Viscozitatea specifică redusă η_{sp}/φ_p
0,09	29
0,47	65
0,95	76
1,90	91
3,07	143

evoluția viscozității specifice reduse în funcție de fracția volumică a polimerului într-un latex polistirenic fără emulgator și deionizat. Se observă că valorile experimentale se depărtează mult de valoarea 2,5 prevăzută în legătură cu ecuația (13.22).

Este interesant de știut dacă această viscozitate mare a latexului deionizat este un efect primar, adică datorat distorsionării cîmpului electric în jurul particulei prin curgere sau este un efect secundar, adică datorat interacțiunii stratului dublu electric. Tratarea propusă de Booth [90] pentru efectul electrovîscos primar, aplicată la rezultatele obținute de van der Hull și Vanderhoff [18] explică numai 1—5% din creșterea observată a viscozității (în funcție de valoarea aleasă pentru potențialul zeta). Aceasta conduce la concluzia că efectul secundar este predominant, așa cum era de așteptat din comportarea nenewtoniană a viscozității (a se vedea în acest context și lucrarea mai veche [91]).

Aplicînd modul de tratare a datelor viscozimetrice propus de Saunders [52], s-a determinat [18] fracția efectivă de volum care corespunde unei raze efective a particulei, indicativă pentru interacțiunea stratului dublu electric. Valorile calculate pentru acestē raze efective sînt 458 nm în latexul original, 47,4 nm în latexul deionizat cu adaus de 10^{-2} N KNO_3 și 125 nm pentru latexul deionizat, în apă (a se compara și cu datele tabelului 13.7 după aceeași autori [18]). Primele două valori sînt în

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13.7

Diametrul mediu al particulelor unui latex de polistiren determinat prin ultracentrifugare, în diferite condiţii

Tratamentul latexului, mediul	Diametrul, nm
Deionizat, în apă	75,6
Deionizat, în electrolit	79,0
Deionizat, în 0,1% Aerosol MA	82,2
Latex original, în 0,1% Aerosol MA	85,4
(Prin microscopie electronică	88,0)

bună concordanţă cu suma razei efective determinată la microscopul electronic şi grosimea stratului dublu de 47 nm. Astfel de măsurători de viscozitate arată că stratul dublu se expandează foarte mult la deionizare şi revine la valoarea iniţială cînd se adaugă din nou electrolit. Viscozitatea latexului iniţial este newtoniană pînă la fracţii volumice de 0,15 iar în latexul deionizat comportarea newtoniană este observabilă numai sub 0,0047 (0,5% cts).

Într-o serie de lucrări întreprinse de Krieger şi col. [92—94] s-a ajuns la concluzia că latexurile monodisperse deionizate constituie un cristal lichid izotropic avînd împachetare hexagonală perfectă, ceea ce le conferă viscozitatea ridicată. Kose şi col. [95], printr-o tehnică microscopică specială, au pus pentru prima dată în evidenţă direct în latex, existenţa acestor structuri cu un înalt grad de ordonare.

În latexurile tehnice, adăugarea electroliţilor obişnuiţi — care sînt compatibili cu latexul — are ca efect scăderea viscozităţii şi acest efect este cu atît mai pronunţat cu cît concentraţia electrolitului este mai mare. Adăugarea unei cantităţi mari de electrolit poate produce însă aglomerarea particulelor şi chiar coagularea latexului.

Ca regulă, efectul anionilor este mai mic decît efectul cationilor asupra viscozităţii latexurilor, deoarece majoritarea latexurilor au particule cu sarcină negativă. Latexurile care conţin în mod obişnuit săpunuri în calitate de emulgatori nu pot tolera cationi polivalenţi deoarece aceştia destabilizează sistemul (prin formarea de săpunuri insolubile). Ionul de potasiu ocupă o poziţie particulară în seria cationilor monovalenţi deoarece sărurile de potasiu şi săpunurile de potasiu (la aceeaşi concentraţie) dau latexuri mai fluide decît oricare alt cation. În ciuda faptului că aceste reguli sînt cunoscute şi menţionate în întreaga literatură privind latexurile, date sistematice asupra acestor aspecte nu au fost publicate pînă în prezent.

Scanned with OKEN Scanner

O serie de alți electroliți, cum sînt fluosilicatul de sodiu și polielectroliții (alginați, poliacrilați etc.) măresc viscozitatea latexului așa cum s-a discutat în subcapitolul 13.3.6.

Efectul pH-ului. În funcție de natura latexului și emulgatorului, de concentrația și modul de adăugare a bazei sau acidului, efectele determinate de schimbarea *p*H-ului pot fi diferite în anumite limite. Ele sînt condiționate, în primul rînd, de reacția dintre agentul adăugat și emulgator. Astfel, dacă se adaugă un acid organic (relativ slab), emulgatorul fiind un săpun trece în formă insolubilă și latexul își mărește viscozitatea (variația nu este obligatoriu monotonă) pînă la coagulare. La introducerea rapidă a unui acid tare într-un latex diluat stabilizat cu săpunuri de acizi carboxilici așa cum au arătat Voiuțki și col. (într-o serie de lucrări trecute în revistă în [96]) se poate evita coagularea și are loc schimbarea semnului sarcinii particulelor de latex prin adsorbirea ionilor de hidrogen. Dacă latexul este stabilizat cu săruri ale unor acizi mai tari (alchilarisulfonați), acidularea lentă nu determină coagularea deoarece emulgatorul în formă acidă rămîne solubil și particulele polimerului continuă să aibă sarcină negativă și în domeniul acid *p*H.

În cazul latexurilor stabilizate cu emulgatori cationactivi fenomenul este analog, dar invers, la introducerea în latex a unor soluții alcaline.

Mărirea pH-ului latexurilor stabilizate cu emulgatori neionogeni (alchilfenoli oxietilați) nu ar trebui să afecteze sensibil comportarea lor reologică dar s-a constatat [96] o creștere a mobilității electrocinetice atribuită adsorbției suplimentare de ioni hidroxil.

Latexurile polimerilor și copolimerilor ce conțin grupe funcționale (mai ales latexurile carboxilate) au particularități specifice în comportarea lor la curgere în funcție de *p*H. Acest aspect este cunoscut relativ de mult timp [97] iar ulterior s-a arătat pentru cazul esterilor poliacrilici cu conținut de grupe carboxil [98] și pentru copolimeri carboxilați ai butadienei [57] că variația substanțială a viscozității cu *p*H-ul este caracteristică pentru copolimerii care au grupele carboxil distribuite (aproximativ) statistic pe cînd la copolimerii bloc această influență nu este marcantă (cel puțin pentru latexurile relativ diluate). Verbrugge [99] a generealizat cunoștințele experimentale acumulate clasificînd variația viscozității latexurilor carboxilate în trei grupe prezentate în figura 13.17 *a*, *b*, *c*. În prima grupă (fig. 13.17, *a*) nu variază sensibil cu modificarea *p*H-ului fazei apoase, în grupa a doua (fig. 13.17, *b*) viscozitatea crește apreciabil la trecerea în domeniul alcalin și ajunge la un plafon la care se menține, de obicei, constantă iar în grupa a treia (fig. 13.17, *c*) se observă o creștere bruscă a viscozității pentru ca apoi să coboare și să se mențină la un platou. Apartenența unui latex la o grupă sau alta este determinată de trei factori: temperatura de vitrifiere a polimerului, conținutul de

Scanned with OKEN Scanner

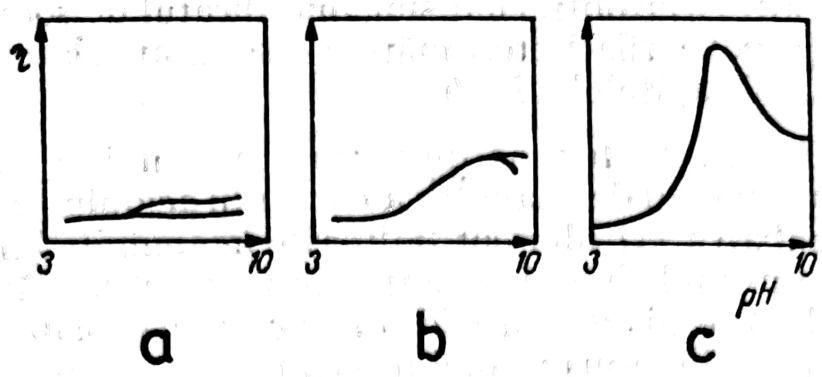


Fig. 13.17. Curbe tipice ale dependenței vîscozității latexurilor polimerilor carboxilați de *p*H.

grupe carboxil și natura chimică a comonomerilor. În ceea ce privește natura comonomerilor interesează cu precădere caracterul lor hidrofil. Astfel, copolimerii stirenului cu conținut mic de acid metacrilic dau curbe de tipul (*a*), copolimerii butadienei cu 20—30% acid metacrilic dau curbe de tipul (*b*) iar copolimerii de etilacrilat cu acid acrilic sau acid metacrilic dau curbe de tipul (*c*).

Efectul electrovîscos. Particulele de polimer din latexuri (ca dealtfel în toate sistemele disperse) sînt încărcate în raport cu faza apoasă din imediata vecinătate, datorită prezenței stratului dublu adsorbit. În latexurile stabilizate cu emulgator ionizabil, sarcina particulei este de același semn cu sarcina ionului tensioactiv iar potențialul zeta este de ordinul zecilor de milivolți. În latexurile sintetizate fără emulgator (de obicei cu inițiator persuflat de potasiu) sarcina electrică este determinată de grupele terminale de persulfat aflate la suprafața particulei de polimer sau de grupe carboxil rezultate în procese de oxidare a polimerului chiar în faza de sinteză. Atunci cînd latexurile sînt stabilizate numai cu emulgatori neionizabili, apariția unei sarcini electrice negative mici este rezultatul adsorbției selective a ionilor hidroxil (valoarea potențialului zeta este în acest caz, frecvent, cu un ordin de mărime mai mic). Importanța potențialului zeta, ca factor determinant al stării agregative a latexurilor, este considerată de toți specialiștii ca fiind de prim ordin [4, 5, 6, 12] iar unii o consideră ca fiind singura cauză determinantă (a se vedea în acest sens [96]).

Stratul dublu electric de la suprafața particulei de polimer poate fi caracterizat complet prin trei parametri: densitatea superficială a sarcinii, potențialul de suprafață și grosimea zonei de difuzie. În prezent, în lipsa unor metode care să permită determinarea experimentală a acestor mărimi, potențialul de suprafață este înlocuit prin potențialul zeta

Scanned with OKEN Scanner

(ζ) [1] care se determină prin metode macroscopice sau microscopice din măsurători de viteze de deplasare a particulelor în cîmp electric exterior.

În tratarea viscozității sistemelor disperse dată de Einstein (ec. 13.20—13.22) nu se ia în considerare efectul de frînare pe care încărcarea electrică a particulelor îl are asupra vitezei de forfecare. În acest sens, Smoluchowski [100] a introdus o corecție, astfel că viscozitatea specifică se scrie:

$$\eta_{sp} = a_E \varphi_p \left[1 + \frac{1}{\eta_a \lambda_{el} r_p^2} \frac{(\varepsilon_{el}\zeta)^2}{\left(2 \frac{\langle r \rangle}{\langle r \rangle + 1}\right)} \right] \qquad (13.35)$$

unde ε_{el} este constanta dielectrică iar λ_{el} este conductivitatea electrică a fazei apoase.

În lucrări independente, Gouy [101] și Chapman [102] au propus un model al stratului dublu electric pe baza căruia, din măsurătorile efectuate, van der Waarden [103] a găsit că indiferent de mărimea particulei, grosimea stratului dublu este de 3—4 nm. Studii mai detaliate asupra efectului electrovîscos în latex au întreprins diferiți autori [69, 104, 105] și aceste aspecte au fost trecute în revistă relativ recent în lucrarea de ansamblu a lui Krieger [29].

Diferiți factori pot influența potențialul zeta și prin acesta viscozitatea latexului. Între aceștia sînt natura emulgatorului și gradul de saturare a interfeței particulă-serum, *p*H-ul mediului, prezența și cantitatea electroliților, precum și natura polimerului. Datele de literatură, adesea contradictorii și uneori îndoielnice sînt discutate critic de Lebedev [15, p. 27—29]. În principiu, însă, examinînd ecuația (13.35) se poate observa că, în termenul corectiv, potențialul zeta aflat la numărător are valori mici iar conductivitatea aflată la numitor are valori mari, astfel că este de așteptat ca acest termen să aibă o influență redusă asupra viscozității în ansamblu.

13.3.8. EFECTUL TEMPERATURII ȘI PRESIUNII

Temperatura influențează viscozitatea latexurilor prin variația viscozității mediului de dispersie și prin modificări structurale.

În domeniul curgerii newtoniene, scăderea viscozității la încălzire se explică, în primul rînd, prin scăderea viscozității fazei apoase, fapt

[1] Potențialul zeta este o mărime greu interpretabilă în circumstanțe obișnuite; în cazul limită cînd suprafața alunecării electrocinetice corespunde cu interfața ionilor de semn contrar (și determinantă de potențial), în latexuri cu conținut minim de electroliți și straturi adsorbite foarte afînate, potențialul zeta va corespunde cu potențialul de suprafață.

Scanned with OKEN Scanner

verificat experimental și de Voiuțki și col. [19]. Studiind comportarea unui latex stiren-butadienic în intervalul 20—50° C, Maron și Fok [23] au constatat scăderea viscozității cu temperatura datorită scăderii viscozității fazei apoase și, în consecință, viscozitatea relativă variază neînsemnat, iar curgerea necesită o energie de activare ce diferă prea puțin de aceea cunoscută în cazul apei. Maron și Pierce [26] au analizat aceste aspecte prin prisma teoriei Ree-Ryring [38].

În lucrările lui Kuznețov și col. [55—57] s-a cercetat viscozitatea relativă a unor latexuri stiren-butadienice într-un interval larg de temperatură constatînd că ea scade și s-a propus utilizarea acestui tip de măsurători pentru evaluarea căldurii de hidratare a emulgatorilor aflați în straturile interfaciale.

Viscozitatea structurală a latexurilor scade brusc cu creșterea temperaturii în cazul majorității latexurilor [15, p. 22] datorită creșterii eficienței mișcării browniene. Unii cercetători au observat, însă, și o dependență inversă, de exemplu pentru latexul stiren-butadienic Buna S [106] și pentru unele latexuri vîscoase de acetat de polivinil [107]. În cazul acetatului de polivinil, creșterea viscozității a fost explicată [107] prin creșterea plasticității polimerului, ceea ce ar favoriza agregarea particulelor.

Lucrări mai vechi ale lui Madge (a se vedea [108]) au arătat că viscozitatea latexului natural scade rapid (probabil exponențial) cu temperatura. Blackley [5, p. 513] atrage însă atenția că în latexul natural pentru a cărui conservare s-a adăugat amoniac, după metoda cea mai răspîndită, efectul temperaturii este ireversibil datorită probabil denaturării proteinelor prezente și pierderii amoniacului.

Scăderea temperaturii determină o creștere a viscozității [52, 109—111] pînă la pierderea fluidității și apariția fenomenului numit de obicei în tehnologie — gelatinizare [1]. Așa-numita temperatură de gelatinizare crește la introducerea în latex a coloizilor hidrofili care favorizează tixotropia chiar la fracții volumice relativ mici de polimer. Fenomenul este observabil, chiar în absența coloizilor hidrofili, la latexurile polimerilor cu grupe hidrofile (carboxil) la care, cu scăderea temperaturii, viscozitatea poate crește de cîteva zeci de ori [57, 112, 113].

Creșterea *presiunii* determină creșterea viscozității latexurilor după cum se afirmă în lucrarea lui Hölscher [73, p. 15]. Literatura este însă săracă în date experimentale asupra acestui aspect deși, atît în sinteza cît și în utilizarea latexurilor există faze ce se desfășoară la presiuni sensibil superioare presiunii normale.

[1] Este vorba, de fapt, de formarea reversibilă a unei paste iar nu de gelatinizare propriu-zisă.

Scanned with OKEN Scanner

13.3.9. EFECTE DE TIMP

În cadrul acestui subcapitol vor fi discutate pe scurt aspectele legate de tixotropie, reopexie și îmbătrînire observate la latexuri.

Tixotropia este modificarea reversibilă a structurii și proprietăților de curgere ale sistemului dispers structurat, sub acțiune mecanică, în condiții izoterme. Ea se manifestă, de obicei, ca o scădere a viscozității la curgere cu viteză constantă și restabilirea ei după încetarea curgerii. Aspectele fundamentale privind fenomenul de tixotropie au fost trecute în revistă de Bauer și Collins [114] iar mai recent Ovcinnikov și col. [115] au consacrat o carte reologiei sistemelor tixotrope.

În principiu investigațiile sînt orientate spre studierea și explicarea mecanismului responsabil pentru faptul că viscozitatea unui latex poate depinde de istoria lui mecanică sau/și de durata în timp cît a fost supus acțiunii forțelor de forfecare. Principial, acest fenomen de histereză este ilustrat în figura 11.18 în care se poate observa că, pentru același latex, la același efort de forfecare, se constată viteze de forfecare diferite ($\dot{\gamma}_{a1} > \dot{\gamma}_{a2}$), ceea ce corespunde unor viscozități diferite ($\eta_1 < \eta_2$).

Plecînd de la reprezentările molecular-cinetice, școala lui Rehbinder [116] explică fenomenul de curgere în sistemele structurate ca fiind constituit dintr-o succesiune de acte elementare (figura 11.19) și viscozitatea poate fi redată printr-o variantă modificată a relației lui Frenkel [39]:

$$\eta = \frac{t_{pr} \mathbf{k} T \exp\left[\frac{E_a}{\mathbf{k}T}\right]}{r_p l_m} \tag{13.36}$$

unde t_{pr} este timpul de vibrație propriu al particulelor latexului iar raza particulei de polimer (r_p) poate fi considerată constantă, l_m este distanța medie între particule pe alte direcții decît direcția de curgere iar l'_m, este distanța medie între particule pe direcția de curgere. Urmărind figura 13.19, cele patru situații pot fi descrise astfel:

I — $\tau = 0$; $l'_m = l_m = \text{const.}$; $E_a = E_0$; $\eta = \eta_0$;

II — $\tau < \tau_0$; $l'_m = l_m = \text{const.}$; $E_a = E_0$; $\eta = \eta_0$;

III — $\tau_0 < \tau < \tau_m$; $l_m > l'_m$; $\eta < \eta_0$;

IV — $\tau_m < \tau < \tau_M$; $l_m = \text{const.}$ $\eta = \eta_m$.

După cum se observă, în cazul general începerea curgerii reclamă depășirea unei valori limită a efortului de forfecare (limita Bingham de

Scanned with OKEN Scanner

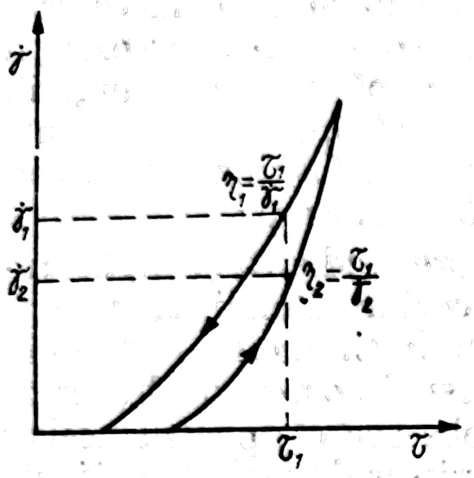


Fig. 13.18. Curba de curgere a unui latex tixotrop (schemă).

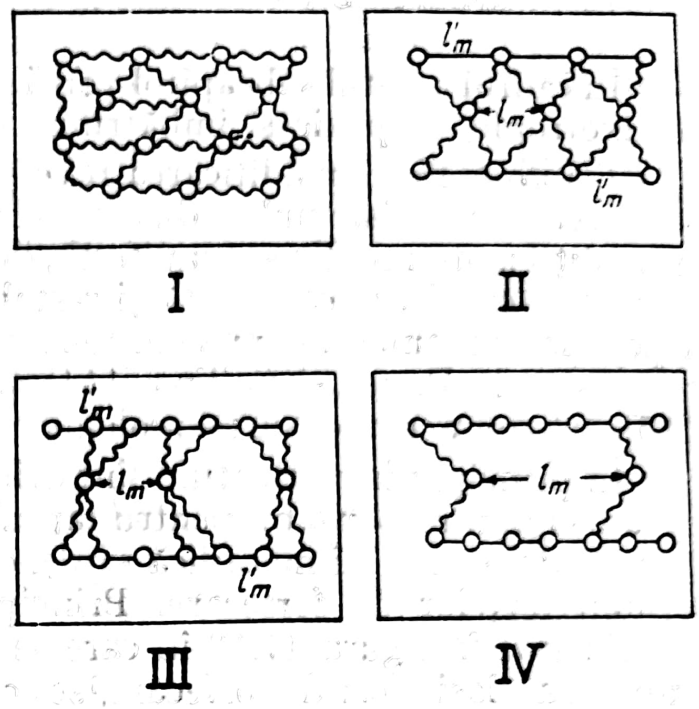


Fig. 13.19. Curgerea sistemelor structurate în reprezentarea molecular cinetică.

curgere) dar latexurile reale se pot comporta după oricare dintre curbele prezentate în figura 13.20 (după [117]).

Comportarea tixotropă a latexurilor prezintă deosebită importanță și din punct de vedere aplicativ, atît în fabricare cît și în utilizare și cazuri concrete au fost discutate de diferiți autori [19—28, 96, 109, 110].

Reopexia (antitixotropia) este creșterea viscozității sistemului dispers, în timp, la viteză constantă de forfecare. Dilatanța — creșterea viscozității pe măsura vitezei de deformare — este posibilă numai pentru sistemele care prezintă reopexie și de aceea astfel de latexuri au fost discutate în subcapitolul 13.3.1.

Îmbătrînirea este modificarea ireversibilă, în timp, a proprietăților latexului (în contextul de față — a proprietăților reologice). Sistemele disperse sînt sisteme termodinamic instabile și, în timp, evoluează liber spre starea mai stabilă dar viteza de evoluție poate fi uneori neobservabil de mică. Prezența particulelor foarte mari (cu diametrul peste 2 μm) sau a floculelor care pot servi drept centri ai coagulării lente favorizează procesul destabilizării pe parcursul depozitării [15].

Reacțiile chimice care pot avea loc între polimer, componentele fazei apoase și ale straturilor interfaciale (cu viteze mici, de obicei) reprezintă de asemenea etape ale procesului de îmbătrînire. Un exemplu tipic în acest sens este hidroliza policloroprenului însoțită de reticulare; acidul clorhidric rezultat transformă săpunurile, folosite

drept emulgatori, în acizii carboxilici corespunzători şi se declanşează procesul de floculare urmat de coagulare (putînd ajunge în final la gelatinizarea latexului).

La flocularea particulelor latexului se creează agregate care imobilizează faza apoasă în structura lor. La viteze mari de floculare se observă o creştere importantă a viscozităţii în domeniul forfecărilor foarte mici (la forfecări mari are loc distrugerea agregatelor). Viteza de floculare poate fi tratată cu relaţiile propuse de Smoluchowski [100, 118] pentru mediu nepolar şi dezvoltate de Davis şi Rideal [119] pentru mediu polar:

$$t_{1/2} = \frac{(3\eta_a)}{(3kTN_p)} \cdot \exp(E_{fl}/RT) \qquad (13.37)$$

unde $t_{1/2}$ este timpul de înjumătăţire a numărului de particule, N_p este numărul de particule iar E_{fl} este bariera energetică de potenţial a floculării.

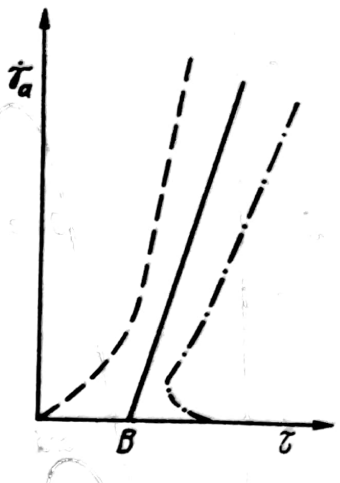


Fig. 13.20. Curba de curgere a latexurilor tixotrope (schemă):

———rezistenţa gelului mai mică decît limita de curgere; ——rezistenţa gelului egală cu limita de curgere (*B*—limita de curgere a unui corp model Bingham); —·—·rezistenţa gelului mai mare decît limita de curgere.

Deşi importanţa îmbătrînirii latexurilor este cunoscută şi recunoscută atît în tehnologia sintezei cît şi a prelucrării latexurilor (şi sub alte aspecte decît cel reologic) în literatură se cunoaşte numai lucrarea lui Mooney [59] care propune o corelare empirică între η_∞/η_a şi fracţia volumică a polimerului, bazată pe datele experimentale obţinute de Ellers [120] pentru emulsii, în vederea urmăririi fenomenului de îmbătrînire.

13.4. COMPORTAREA REOLOGICĂ A AMESTECURILOR DE LATEXURI

În practică se utilizează, pentru diferite motive, amestecuri de două latexuri (mai frecvent, amestecuri de latex natural cu latex SBR sau cu latex CR), cunoscîndu-se că proprietăţile amestecurilor nu rezultă aditiv şi, în plus, variază în timp.

Amestecurile de latex natural şi latex policloroprenic au viscozitate mare ceea ce a fost explicat [108, 121] prin redistribuirea emulgatorilor şi formarea unor structuri spaţiale care măresc viscozitatea sistemului. Beleaev şi col. [122] reluînd aceste experienţe au constatat că viscozitatea creşte la început iar apoi scade treptat; o nouă porţiune de latex policloroprenic adăugată în latexul natural măreşte din nou viscozitatea şi fenomenul se repetă pînă cînd noi adăugiri nu numai măresc, ci chiar scad viscozitarea amestecului. În toate cazurile s-a observat că mărirea temperaturii grăbeşte reducerea viscozităţii.

Scanned with OKEN Scanner

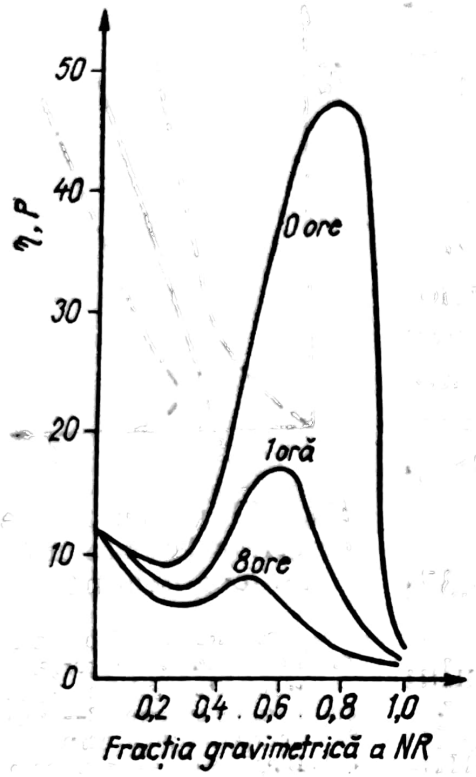


Fig. 13.21. Dependența viscozității de compoziția amestecurilor de latexuri NR și SBR la diferiți timpi (indicați pe curbe, în ore).

Discutarea fenomenelor ce au loc la amestecarea latexului natural cu latex SBR s-a făcut în două lucrări de circulație restrînsă [123] și, mai recent, în seria de articole a lui Blackley și Charnock [124]. Rezultatele comunicate de Blackley și Charnock [124] (din a căror lucrare se redau figurile 13.21 și 13.22) ilustrează creșterea importantă a viscozității care se observă la scurt timp după amestecarea celor două latexuri, aspectul curbelor diferind după compoziția amestecului. Creșteri importante se observă cînd fracția latexului natural depășește 0,4, maximul apărînd în regiunea 0,7—0,9. Adăugarea de tensidă (oleat de potasiu) la latexul natural reduce creșterea de viscozitate la amestecarea ulterioară cu latexul SBR dar apar din nou creșteri atunci cînd cantitatea de tensidă depășește necesarul pentru saturarea suprafeței particulelor. Viscozitatea amestecului de latexuri scade pe parcursul maturării, ajungînd în domeniul valorilor așteptate pe bază de aditivitate iar la proporții mici de latex natural (sub 0,4) trece chiar printr-un minim. Ordinea de amestecare a latexurilor nu pare să aibă influență semnificativă.

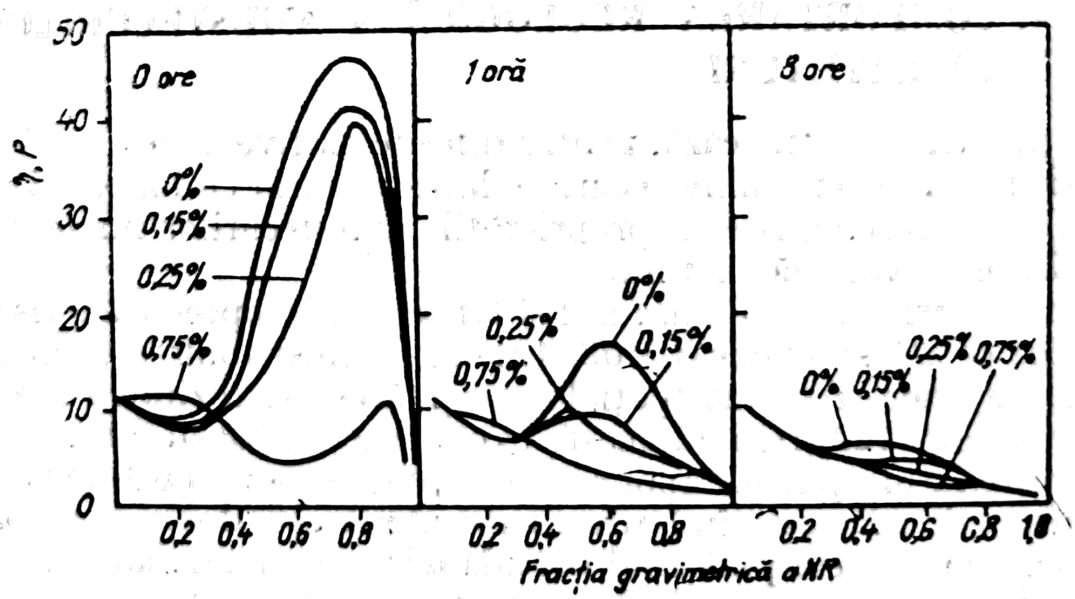


Fig. 13.22. Efectul adăugării de oleat de potasiu (în % indicate pe curbe) asupra viscozității amestecurilor de latexuri NR și SBR.

Scanned with OKEN Scanner

Examinarea în microscopul electronic a arătat că nu se formează agregate stabile. Măsurarea mobilității electroforetice la diferiți timpi de maturare sugerează, însă, că natura interfeței particulă-serum suferă modificări importante în timpul primelor ore după amestecarea latexurilor. Interpretarea dată de Blackley și Charnock [124] postulează că efectele observate provin, în principal, din diferențele vitezelor de inter-schimb ale tensidelor adsorbite la interfețe (figura 13.23 după [124]). Astfel, se admite că tensida ce stabilizează latexul SBR se desoarbe mai repede și se adsoarbe pe particulele de NR, decît se desoarbe stabilizatorul de pe particulele de NR pentru a se adsorbi pe particulele de SBR. Diferențele vitezelor de adsorbție/desorbție conduc la o destabilizare tranzitorie a latexului SBR cu consecința formării unor structuri ce sînt responsabile pentru creșterea temporară a viscozității amestecului de latexuri. Pe parcursul maturării, însă, echilibrul adsorbție/desorbție se reface, ajungîndu-se la viscozitatea așteptată pe bază de aditivitate.

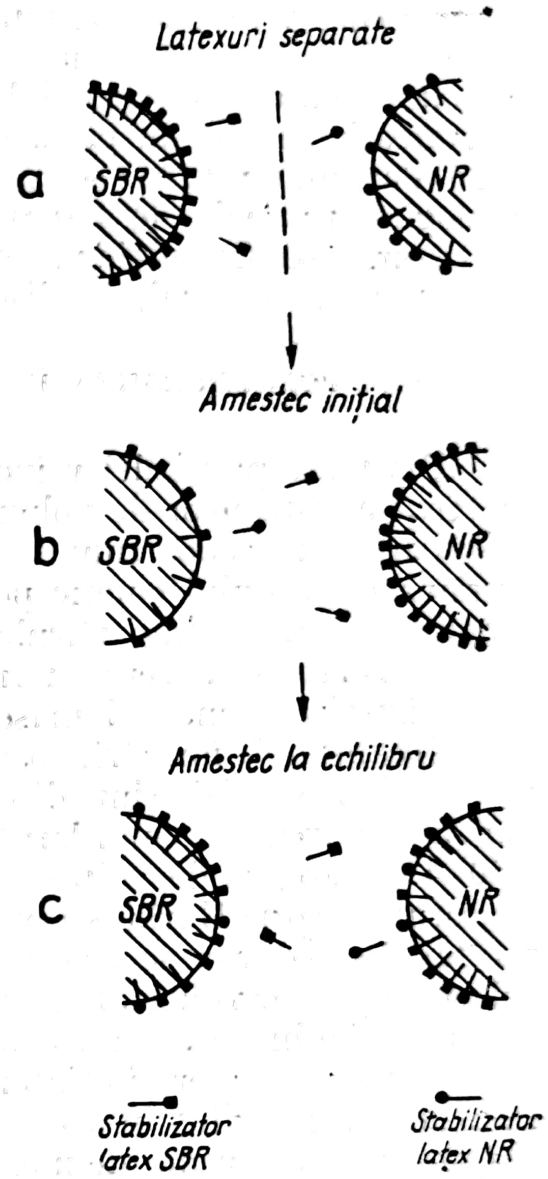


Fig. 13.23. Schema procesului de interschimb a substanțelor tensioactive care are loc la amestecarea latexului NR cu latex SBR.

13.5. INFLUENȚA COMPORTARII REOLOGICE A LATEXURILOR ASUPRA UNOR PROCESE INDUSTRIALE

Scopul capitolului de față este de a sistematiza cunoștințele acumulate, după utilitatea lor potențială în diverse domenii în care se obțin sau se utilizează latexuri. Alături de alți autori [125] trebuie să observăm însă că această sarcină este departe de a fi ușoară, în bună măsură

Scanned with OKEN Scanner

pentru considerentele prezentate la sfîrșitul subcapitolului 13.1. Printr-un proces îndelungat de acumulare de experiență, tehnologii au ajuns în situația de a cunoaște modul în care diferiți factori influențează comportarea în sinteză, în prelucrare sau în produsele obținute din latex [126] dar mult mai rar se cunosc relațiile cantitative între proprietățile reologice și variabilele independente ce intervin. De aceea, într-o serie de cazuri, vom fi numai în măsură să subliniem importanța proprietăților reologice și, eventual, să discutăm modul de abordare a ivestigării lor.

13.5.1. POLIMERIZAREA ÎN EMULSIE

Existența particulelor individuale de latex este caracteristica distinctivă a sistemelor de polimerizare în emulsie[1]. Aceste particule servesc drept microdomeniu în care inițierea, propagarea, transferul și terminarea lanțului cinetic pot apare fără competiția sau interferența reacțiilor ce au loc în particule învecinate. Creșterea simultană a multor catene izolate și absența terminării prin recombinare duce la viteze de polimerizare mari și mase moleculare mari [6, 12, 74, 127—129].

Mecanismul formării particulelor și evoluția ulterioară a polimerizării în emulsie sînt discutate într-un mare număr de publicații dar acceptarea cea mai largă are în prezent teoria dată de Harkins [130, 131] care, cu dezvoltarea cinetică propusă de Smith și Ewart [312], au format teoria Harkins-Ewart-Smith. Complementar cu aceasta, teoria lui Medvedev (a se vedea, de exemplu [133]) explică mai ales particularitățile topografice ale polimerizării în emulsie.

Faza de hidrocarbură constă din picături ce conțin cea mai mare parte din monomer, inițiator și modificator și sînt stabilizate cu emulgatorul introdus în acest scop în sistem. În faza continuă apoasă, se află dizolvate urme de monomer, inițiator și modificator precum și săruri; de asemenea, tensida în concentrație care să depășească concentrația micelară critică. Miceliile, care solubilizează mici cantități de monomer, inițiator și modificator, constituie cea de a treia fază a sistemului. Diferitele componente pot fi distribuite în echilibru între fazele sistemului, depinzînd în principal de factorii chimici și coloidali. Cînd în sistem se introduce un activator se generează radicali liberi ce sînt captați preferențial de către micelii (datorită numărului mare, dimensiunilor mici și deci a interfeței mari). Apoi cînd monomerul din miceliu începe să polimerizeze, catena în creștere se îmbibă cu noi cantități de monomer formînd o particulă monomer-polimer. Întregul sistem este reprezentat schematic în figura 13.24 (după [88]).

[1] La polimerizarea în suspensie, microsferele ce se formează sînt relativ prea mari pentru ca sistemele formate să poată fi considerate latexuri.

Scanned with OKEN Scanner

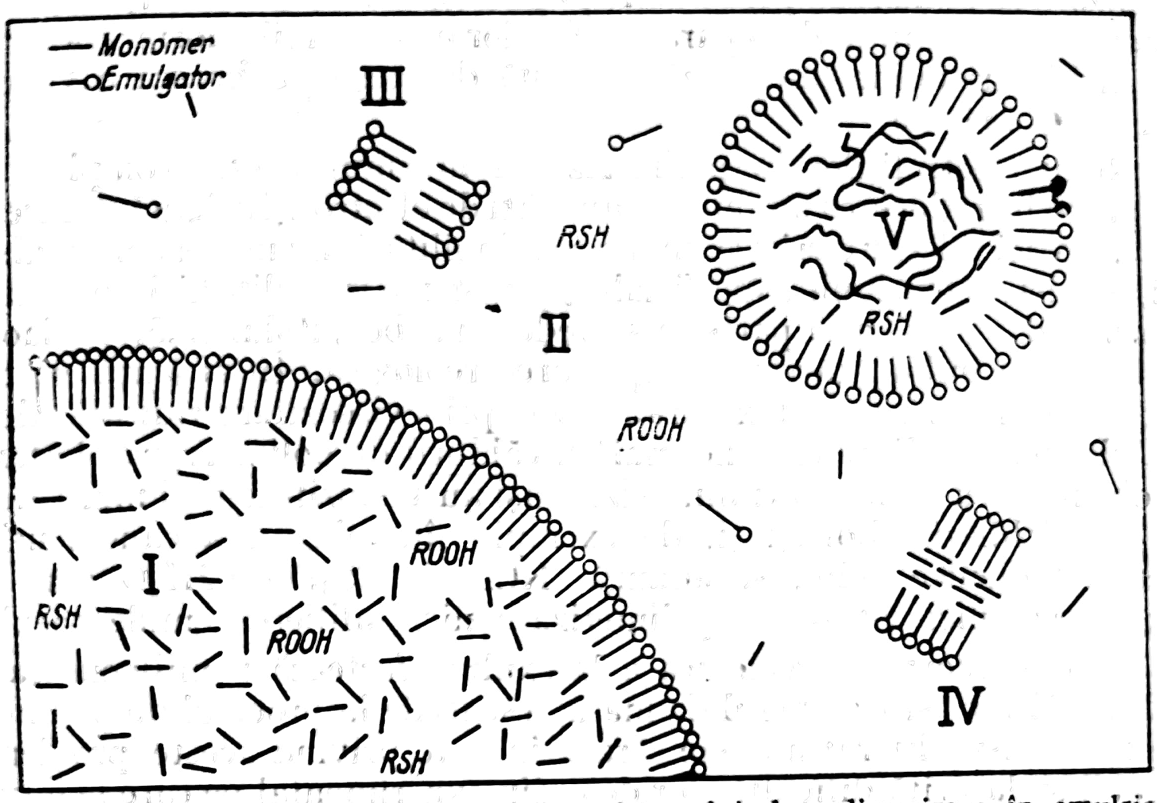


Fig. 13.24. Reprezentarea schematică a sistemului de polimerizare în emulsie: *I* — faza de hidrocarbură conținînd monomeri, hidroperoxid și mercaptan; *II* — faza apoasă conținînd săruri, emulgatori și urme de monomeri, hidroperoxid, mercaptan; *III*—micelii de săpun; *IV* — micelii de emulgator conținînd mici cantități de monomer solubilizat; *V* — particule de polimer-monomer conținînd și mercaptan.

Polimerizarea în particule dezvoltă aria interfeței pe care se adsoarbe emulgatorul prezent în faza apoasă. Formarea de noi particule și stabilizarea paticulelor în creștere continuă pînă cînd toate miceliile sînt absorbite în particulele de monomer sau de monomer-polimer. Dispariția miceliilor constituite un moment de discontinuitate a polimerizării, respectiv marchează sfîrșitul fazei de formare a particulelor după care urmează faza staționară caracterizată printr-un număr constant de particule monomer-polimer, viteză constantă de polimerizare cu creșterea mărimii particulelor și scăderea fazei de monomer. Această etapă se încheie cînd faza de monomer se consumă și în proces apare a doua discontinuitate deoarece în continuare se consumă numai monomer aflat în particulele monomer-polimer.

Tratarea cinetică propusă de Smith și Ewart [132], cu unele ipoteze simplificatoare, permite calcularea numărului particulelor în unitatea de volum a emulsiei și care se compară satisfăcător cu rezultatele experimentale [127]. Astfel de date pot sta și la baza evaluării viscozității emulsiei.

În prezența unui exces de hidrocarbură (care depășește concentrația solubilizată micelar) aceasta se găsește sub formă de emulsie a cărei

Scanned with OKEN Scanner

stabilizare se realizează prin adsorbția emulgatorului din soluția apoasă. În acest fel, la granița de separare a fazelor este posibilă formarea structurii lichid-cristaline (mezofază) însoțită de creșterea bruscă a viscozității [128, 134, 135].

Rolul electroliților în polimerizarea în emulsie este complex. Pe de o parte introducerea anumitor cantități de electroliți asigură reducerea concentrației micelare critice, mărirea solubilității monomerilor emulsionați, scăderea tensiunii superficiale și creșterea stabilității latexului ce se formează. Pe de altă parte (a se vedea și subcapitolul 13.3.7) adaosul de electroliți îmbunătățește comportarea reologică. În absența electroliților se formează un latex caracterizat prin viscozitare ridicată, defavorabilă pentru eliminarea normală a căldurii de polimerizare. Latexurile obținute cu emulgatori din acizi grași au viscozitate mai mare decît cele cu alchilarilsulfonați și, de exemplu, în fabricarea cauciucurilor stiren-butadienice [129], se adaugă KCl și $Na_3PO_4 \cdot 2H_2O$ care nu influențează nici viteza de polimerizare nici salifierea emulgatorului.

Deși comportarea reologică a latexului afectează nemijlocit transferul de căldură și transferul de masă, esențiale în procesul de polimerizare în emulsie, literatura este săracă în date privind aceste probleme, probabil și datorită dificultăților de ordin experimental pe care le întîmpină o astfel de investigație. Din punct de vedere economic ar fi avantajos să se folosească reactoare de polimerizare de volum cît mai mare și rețete de polimerizare care să asigure o viteză de reacție cît mai mare, la un volum al fazei apoase cît mai mic dar atingerea unor astfel de deziderate este împiedicată tocmai de viscozitatea mare a sistemului de polimerizare, mai ales la temperaturile mici necesare într-o serie de cazuri pentru asigurarea proprietăților dorite ale polimerilor. Pe parcursul polimerizării, viscozitatea sistemului variază aproximativ simbatic cu variația ariei interfaciale; ea este relativ redusă la început (datorită viscozității mici a fazei apoase și a dimensiunilor mari ale picăturilor de monomer); iar apoi crește treptat, pe măsura apariției și creșterii particulelor polimer-monomer atingînd maximum în momentul dispariției picăturilor de monomer (conversia aproximativ 50%). Polimerizarea în continuare este însoțită deja de o scădere a viscozității sistemului datorită atît contracției particulelor latexului cît și aglomerării posibile [15, p. 13]. Din păcate, literatura de specialitate nu conține date experimentale care să concretizeze această prezentare calitativă. Cu atît mai mult este cazul de a fi citată lucrarea lui Greth și Wilson [136] (după care se dau și figurile 13.25 și 13.26) în care, pe exemplul polimerizării stirenului la 50°C, se discută influența echilibrului hidrofil-lipofil al emulgatorului (amestec de acid oleic polietoxilat și alchilarilsulfonat) și a conținutului total de emulgator (cei doi emulgatori 1:1) asupra vitezei medii a polimerizării, diametrului mediu al particulelor și viscozității latexu-

Scanned with OKEN Scanner

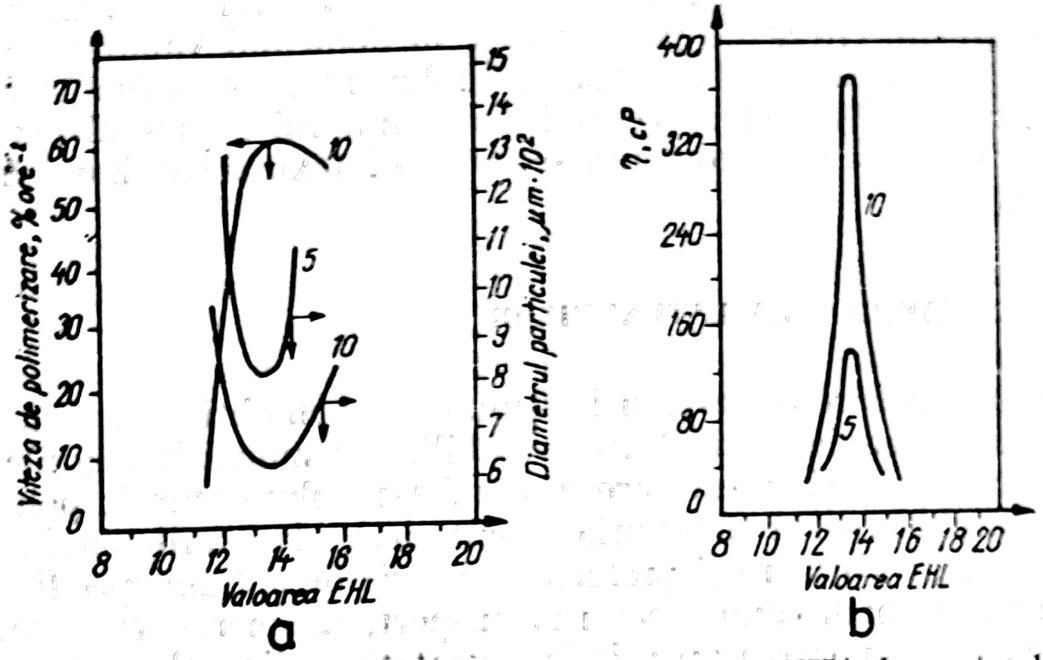


Fig. 13.25. Efectul valorii de echilibru hidrofil-lipofil (EHL) al amestecului de emulgatori (acid oleic polietoxilat + alchilarilsulfonat) asupra vitezei medii de polimerizare, diametrului particulei și viscozității latexului obținut prin polimerizarea stirenului în emulsie la 50°C. Total emulgatori, % greutate, notat pe curbe.

lui. Se observă că există o valoare optimă a indicelui hidrofil-lipofil la care se obține viteza maximă de polimerizare însă la care se obțin și cele mai mici diametre medii ale particulelor și, corespunzător, cele

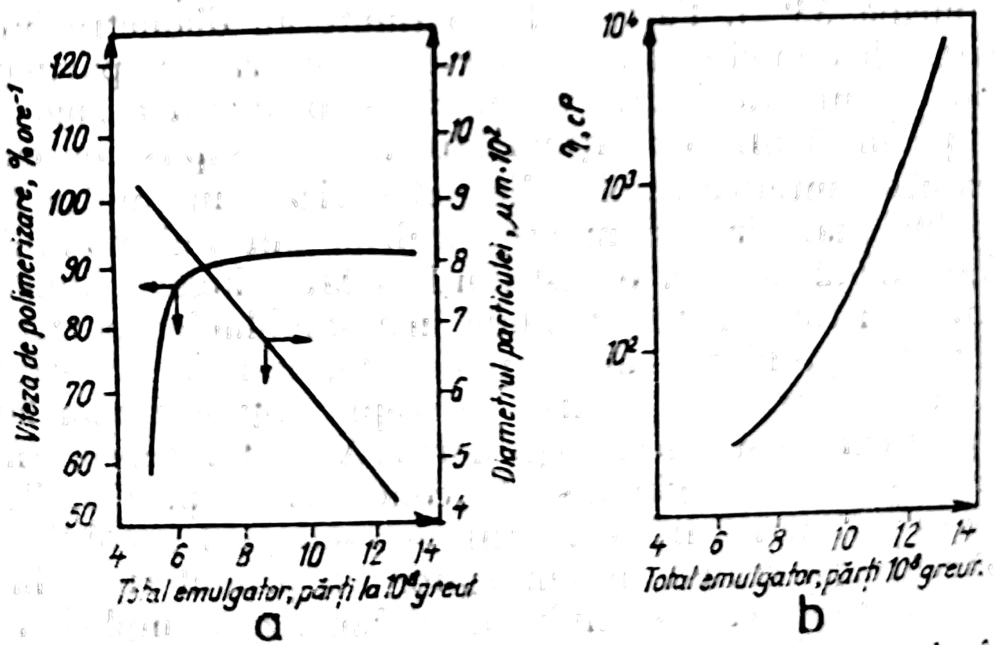


Fig. 13.26. Efectul conținutului total de emulgator (părți egale în greutate de acid oleic polietoxilat și alchilarilsulfonat) asupra vitezei medii de polimerizare, diametrului particulei și viscozității latexului obținut prin polimerizarea stirenului în emulsie la 50°C.

Scanned with OKEN Scanner

mai mari viscozități ale latexului. Conținutul total de emulgator afectează marcant viteza de polimerizare în domeniul valorilor mici (sub 6—7 pphm) după care, adăugarea suplimentară de agent tensioactiv nu mai mărește viteza procesului dar diametrul mediu al particulelor continuă să scadă monoton iar viscozitatea latexului continuă să crească exponențial.

13.5.2. FABRICAREA LATEXURILOR

Spre deosebire de latexurile-semifabricat în obținerea cauciucurilor solide, care trebuie să-și păstreze stabilitatea numai în stadiile de preparare (colectare și amestecare în cazul latexului natural; polimerizare și degazare în cazul latexurilor sintetice), latexurile-produs suferă în procesul de obținere și prelucrare o serie de acțiuni specifice, suplimentare; acțiuni mecanice (pentru transport, aglomerare etc.), înghețare-dezghețare, evaporarea apei de la suprafață și din volum. Viscozitatea latexului, alături de stabilitate este unul dintre parametrii tehnologici cei mai importanți, determinant în mare măsură atît în fazele de obținere cît și în prelucrarea ulterioară.

Pentru considerente tehnice, precum și pentru economicitatea transportului (producătorii fiind situați adesea la distanțe mari de utilizatori), latexurile-produs se fabrică, de obicei, la concentrații nu mai mici de 60%.

Latexul de cauciuc natural exudează cu un conținut de 30 ... 40% polimer (media 33%). Particulele conținute au diametre între 0,1 și 6 μm (particulele mici sînt preponderente numeric dar particulele mari sînt preponderente ca fracție volumică) și pentru a ajunge în formă livrabilă, pe lîngă alte operațiuni, latexul este supus concentrării.

Latexurile sintetice rezultă din polimerizare în emulsie la concentrații sub 30%, iar dimensiunile particulelor sînt mult mai mici, în domeniul 0,02 ... 0,2 μm, cu o distribuție relativ îngustă după mărime. Aceste caracteristici sînt defavorabile, în ansamblul lor, pentru un latex-produs și prima problemă care se pune este, desigur, investigarea condițiilor de polimerizare în emulsie în scopul obținerii unor latexuri cu mărimea particulelor și concentrația dorite. Au fost întreprinse numeroase asemenea cercetări ajungîndu-se la concluzia [4, p. 298, 74, p. 590] că efectuarea polimerizării în condițiile necesare pentru a obține particule mari (concentrație redusă de emulgator, în primul rînd) influențează defavorabil stabilitatea sistemului de polimerizare implicînd iminența coacervării iar pe de altă parte viteza de polimerizare este atît de mică încît sînt necesari timpi de polimerizare lungi și temperaturi relativ mai ridicate. Totuși există și procedee industriale, de obținere a latexurilor

Scanned with OKEN Scanner

de concentrație mare direct din polimerizare (de exemplu pentru latexurile SBR 2100 și 2105 [74, p. 591]) în care, pentru asigurarea stabilității sistemului, emulgatorul se introduce pe parcursul polimerizării (ajungînd, de exemplu, la o conversie de 60% în circa 60 ore). Calea care apare însă ca cea mai folosită în prezent este creșterea mărimii particulelor prin aglomerare urmată de concentrare.

Așa-numitele latexuri artificiale se obțin prin dispersarea polimerilor solizi prin diferite procedee ce pot fi grupate în două categorii: emulsionarea unei soluții de polimer cu îndepărtarea ulterioară a solventului sau prelucrarea mecanică a polimerului cu adăugarea unei soluții apoase de emulgator (se formează inițial o emulsie de tip ulei-în-apă care apoi se inversează în emulsie apă-în-ulei). La aceste latexuri, concentrația se reglează chiar din procesul de obținere iar mărimea particulelor se influențează prin agenții tensioactivi adăugați (și, mai puțin, și prin alți factori).

Aglomerarea este o fază tehnologică independentă de polimerizare, în care se realizează o destabilizare controlată a latexului conducînd la o creștere a dimensiunii medii a particulelor (cu scăderea corespunzătoare a interfeței polimer/fază apoasă) și la o lărgire considerabilă a distribuției după mărime. Așa cum s-a discutat în subcapitolul 13.3.3, amîndouă aceste modificări sînt de natură să reducă viscozitatea latexului (părerile sînt împărțite în ceea ce privește contribuția fiecăreia) și să-l facă mai „concentrabil".

Procedeele de aglomerare se împart, convențional, în procedee fizice (aglomerare prin îngheț-dezgheț, aglomerare mecanică) și procedee chimice (adăugarea de solvenți, electroliți, polimeri hidrosolubili, modificarea *p*H-ului fazei apoase); în fapt, așa-numitele procedee chimice implică și acțiuni fizice.

Deși importanța proprietăților reologice ale latexului în procesele de aglomerare este neîndoielnică, în literatură au apărut numai puține date, privind variația viscozității în unele procedee chimice. Astfel, în figura 13.27 se prezintă (după [137]) modificarea viscozității unui latex SBR la concentrare și diluare, concomitent cu variația tensiunii superficiale. În acest caz, concentrarea latexului cu conținut de agenți de aglomerare s-a făcut fără scăderea prealabilă a *p*H-ului; dacă, prealabil concentrării, scăderea *p*H-ului se face pînă la reacție neutră, curbele de viscozitate la concentrare și diluare vor coincide. Efectul aglomerării combinate cu concentrarea se reflectă nemijlocit în mărimea și distribuția mărimii particulelor așa cum se ilustrează în figura 13.28 exact pentru același latex ce a fost discutat în legătură cu figura 13.27.

Adăugarea de coloizi hidrofili a fost studiată, de exemplu, de Howland și col. [138]. Figura 13.29 (redată după [138]) ilustrează influența

Scanned with OKEN Scanner

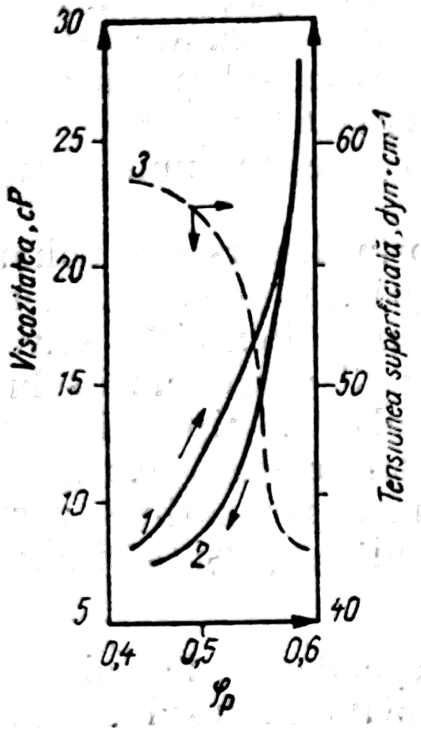


Fig. 13.27. Variația viscozității unui latex stiren-butadienic la concentrare (*1*) și diluare (*2*) și a tensiunii lui superficiale (*3*) în procesul aglomerării la concentrarea fără corectarea prealabilă a *p*H-ului.

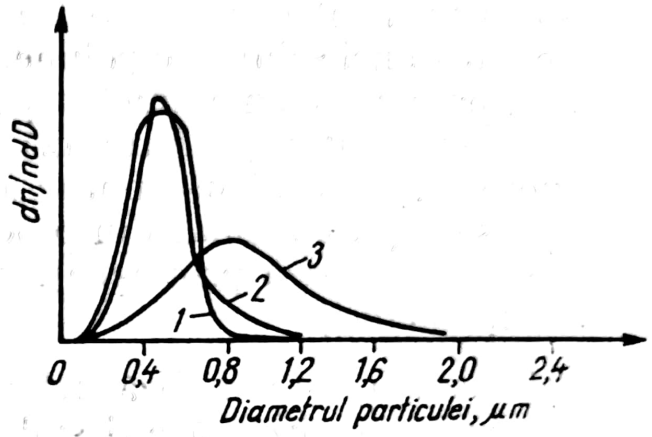


Fig. 13.28. Variația distribuției după mărime a particulelor unui latex stiren-butadienic (tip SKS-30 OH):

1 — latexul inițial; *2* — latexul după 30 min concentrare (30% cts); *3* — latexul după 3 ore concentrare (60% cts).

adaosului de polivinilmetileter la un latex SBR conținînd 35% particule cu mărimea medie 0,6 μm (concomitent cu un electrolit cum ar fi sulfatul de potasiu). Se observă că aglomerarea nu are loc pînă la o concentrație de circa 55% cînd are loc o aglomerare rapidă (scăderea energiei libere superficiale, menținerea aproximativ constantă a viscozității) pînă la circa 65% cînd sistemul pare să atingă un nou echilibru coloidal.

S-a propus, de asemenea, folosirea ca aglomeranți a unor copolimeri cu conținut ridicat de grupe carboxil [139], dintre cei mai eficienți fiind copolimerii stirenului cu 40% butadienă și 30 ... 40% acid metacrilic [140] pentru care se redă în figura 13.30 variația viscozității și a tensiunii superficiale în cazul concentrării unui latex SBR.

Concentrarea latexurilor, ca fază tehnologică se poate suprapune cu aglomerarea (în unele procedee de obținere a latexurilor sintetice) sau poate fi independentă (în cazul latexului natural la care nu se practică aglomerarea, precum și în cazul unor latexuri sintetice la care aglomerarea se face distinct). Dintre diferitele procedee de concentrare propuse de-a lungul timpului, cele ce au căpătat și au menținut o poziție semnificativă

Scanned with OKEN Scanner

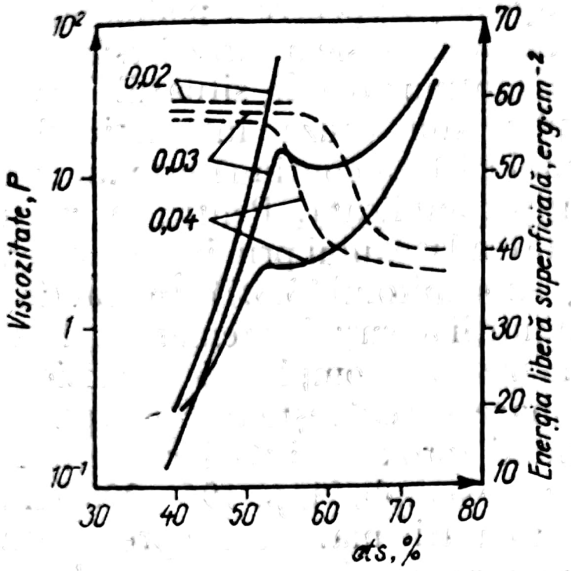


Fig. 13.29. Modificarea viscozității (linie continuă) și energiei libere superficiale (linie întreruptă) a unui latex SBR în timpul concentrării cu adaos de agent de aglomerare (polivinilmetileter), părți greutate la 100 părți conținut solide în latex, conform valorilor indicate pe curbe.

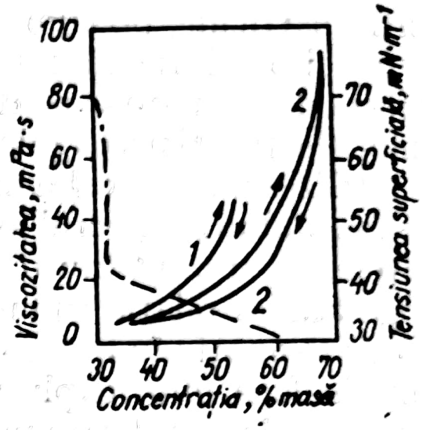


Fig. 13.30. Variația viscozității (————) și a tensiunii superficiale (— — — —) a unui latex stiren-butadienic (*1*) și cu adăugarea a 0,5 părți greutate agent de aglomerare (copolimer 40% stiren, 30% butadienă, 30% acid metacrilic) (*2*) la concentrare și diluare;

•—•—• scăderea tensiunii superficiale la introducerea agentului de aglomerare.

din punct de vedere aplicativ sînt: evaporarea, cremarea, centrifugarea și electrodecantarea.

Evaporarea se aplică aproape exclusiv în cazul latexurilor sintetice, iar în cazul latexului natural este dintre cele mai importante procedee de concentrare. Comportarea reologică este esențială atît pentru transferul de căldură, cît și pentru transferul de masă fie că se face concentrarea în evaporatoare simple de tip tambur, în evaporatoare cu circulație și detentă sau în evaporatoare cu film curgător dar date în legătură cu acestea nu au fost publicate astfel că rămîne numai posibilitatea evaluării viscozității pe baza valorilor fracțiilor volumice de polimer.

Cremarea se aplică mai ales pentru latexul de cauciuc natural dar este principial aplicabilă și latexurilor sintetice dacă acestea au fost supuse unei aglomerări prealabile. Deplasarea particulelor de polimer în operația de cremare se face cu o viteză (v_{crem}) ce se poate deduce ușor, în prima aproximație, din legea lui Stokes:

$$v_{crem} = \frac{(\rho_a - \rho_p)\, g \cdot 4r_p^2}{18\eta_a} \qquad (13.38)$$

unde ρ_a, ρ_p reprezintă densitatea fazei apoase, respectiv a polimerului, g este accelerația gravitațională. Din această expresie a vitezei este evident rolul de frînare al viscozității fazei continue dar în situațiile reale fenomenul este considerabil mai complex din cauza interacțiunilor între particule, precum și datorită faptului că faza continuă este nu apa pură ci o soluție mai mult sau mai puțin complicată. Pentru a mări viteza de cremare se poate reduce viscozitatea latexului prin introducerea unor electroliți necoagulanți (a se vedea și subcapitolul 13.3.7). În practică se utilizează, însă cel mai frecvent, așa numiții agenți de cremare (coloizi hidrosolubili). Efectul agenților de cremare este complex și insuficient înțeles în prezent (nu tot agentul de cremare se regăsește în faza apoasă separată iar relația cu viscozitatea este numi aproximativă) iar diferitele teorii avansate în acest scop (a se vedea un exemplu [4, p. 196—200]) nu sînt în faza unor explicații cantitative și cu atît mai puțin a prevederii fenomenelor implicate în procedeul de cremare cu adaos de hidrocoloizi.

Centrifugarea ca procedeu de concentrare se aplică numai la latexul natural în cazul căruia pare să fie procedeul cel mai larg aplicat. Dimensiunile mici ale particulelor latexurilor sintetice fac ca acest procedeu să nu fie convenabil. Viteza radială staționară a particulelor este determinată, în prima aproximație, de echilibrul forței centrifuge și frînarea vîscoasă (aceasta din urmă fiind aproximată tot după Stokes; mișcarea Coriolis este neglijată). Viteza de sedimentare în cîmp centrifugal va fi:

$$v_{centrif} = \frac{(\rho_a - \rho_p) 4 r_p^2}{18 \eta_a} \omega^2 R, \qquad (13.39)$$

unde ω este turația centrifugii iar R este lungimea razei la care se află particula față de centrul de rotație. Ca și în cazul cremării viscozitatea intervine nemijlocit în tratarea centrifugării, totuși, pînă în prezent, nu au fost publicate date experimentale care să reveleze efectele caracteristicilor reologice ale latexurilor în cazul centrifugării.

Electrodecantarea, aplicată în cazul latexului natural, se bazează pe realizarea unei diferențe de potențial între doi electrozi, astfel că particulele de polimer (cu sarcină negativă) se vor deplasa spre anod și în calea lor se introduce o membrană semipermeabilă pentru a le reține. Și în acest caz comportarea reologică este de luat în seamă dar, în lipsa datelor de literatură, este cazul numai să observăm că aplicarea mijloacelor uzuale de reducere a viscozității (introducerea de electroliți, creșterea temperaturii) sînt susceptibile de a mări consumul de energie electrică în proces.

Pentru compararea rezultatelor celor patru procedee, în tabelul 13.8 se prezintă caracteristicile principale ce interesează aici (după [4]).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13.8

Proprietățile unor latexuri de cauciuc natural concentrate prin diferite procedee

	Evaporare		Cremare	Centrifugare	Electro-decantare
	Conservat cu KOH	Conservat cu NH_3			
Conținut total de solide, %	72–75	61–63	61–62	61–62	61–62
Conținut de cauciuc, %	65–68	55–57	59,5–60,5	59,5–60,5	59,5–60,5
Viscozitatea, P	10–30	0,8–1,5	0,10–0,30	0,10–0,30	0,10–0,30

13.5.3. FABRICAREA PRODUSELOR DIN LATEX

Aplicarea largă a procedeelor de fabricare a unor produse direct din latex (de exemplu, în cazul elastomerilor, circa 11% din producția mondială se prelucrează din latex) se explică atît prin calitățile produselor obținute cît și prin simplitatea procedeelor și volumul redus al investițiilor.

Pentru a se ajunge de la latexul de polimer la produsul finit se realizează compoziții pe bază de latex conținînd, afară de polimer, o serie întreagă de alte ingrediente iar compozițiile parcurg un flux tehnologic în care sînt supuse unor acțiuni mecanice și termice. De la caz la caz, în funcție de natura polimerului, produsul de obținut și tehnologia aplicată, în compoziții se introduc ingrediente din una sau mai multe din grupele următoare (eventual și mai mulți reprezentanți ai aceleiași grupe): agenți de reticulare (vulcanizare), acceleratori, agenți antidegradanți, șarje, pigmenți, substanțe tensioactive, modificatori de viscozitate, plastifianți, demulanți, inhibitori de coroziune, ignifuganți etc.

Ingredientele, cu puține excepții, se introduc în latexuri sub forma de soluții apoase, dispersii sau emulsii, urmînd trei reguli importante [4, p. 135]: (a) particulele dispersiei sau emulsiei trebuie să aibă mărime comparabilă cu a particulelor latexului; (b) stabilitatea dispersiei sau emulsiei adăugate trebuie să fie comparabilă și compatibilă mutual cu a latexului în care se introduce; (c) *p*H-ul dispersiei sau emulsiei ingredientului trebuie să fie cît mai apropiat de al latexului în care se introduce. Date de literatură asupra modului cum diferitele ingrediente afectează comportarea la curgere a compoziției de latex sînt în număr foarte limitat. Influența tensidelor a fost discutată în subcapitolul 13.3.5,

Scanned with OKEN Scanner

influența modificatorilor de viscozitate — în subcapitolul 13.3.6, iar influența electroliților — în subcapitolul 13.3.7. Comportarea reologică a amestecurilor de latexuri, așa cum se practică adesea în industrie, a făcut obiectul capitolului 13.4.

Comportarea la curgere a compoziției de latex nu rezultă, practic niciodată, aditiv din comportările componentelor. Mai mult, unele ingrediente produc modificări curioase la prima vedere, destabilizînd latexul pînă la coagulare, așa cum este cazul, bine cunoscut tehnologilor, al acțiunii destabilizante a oxidului de zinc în unele latexuri (în primul rînd latexul natural) [4, p. 35; 141].

Evaluarea influenței șarjelor asupra viscozității latexurilor este îngreuiată de faptul că particulele șarjelor depășesc adesea ca ordin de mărime particulele latexului; în afară de aceasta, particulele șarjei formează în multe cazuri agregate a căror mărime se poate schimba în prezența emulgatorilor. Așa, de exemplu, viscozitatea suspensiei de caolin în apă depinde de concentrația emulgatorului, variind după o curbă cu maxim [32]. Pentru viscozitatea suspensiilor apoase de caolin este caracteristică o valoare mult mai mare decît pentru aceeași concentrație de caolin în latex, așa cum se observă în figura 13.31 (după [32]). În figura 13.32 (tot după [32]) se prezintă curbele de curgere ale unui

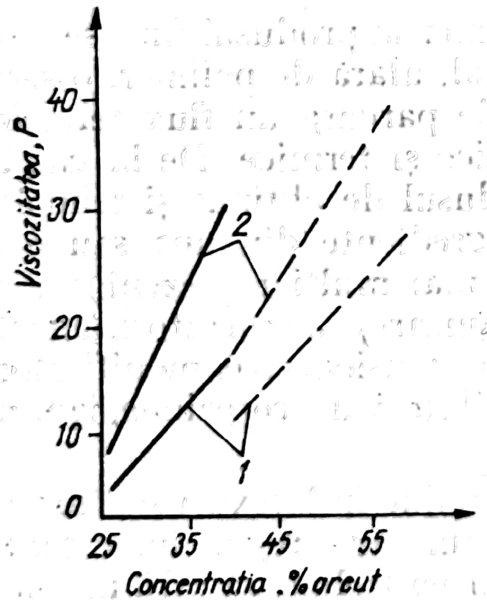


Fig. 13.31. Dependența viscozității suspensiei apoase de caolin (——) și a latexului stiren-butadienic (tip SKS-S-30) șarjat cu caolin (— —) de concentrația caolinului în apă (sau în faza apoasă a latexului) determinată cu viscozimetrul Brookfield la 100 rot/min (*1*) și la 50 rot/min (2).

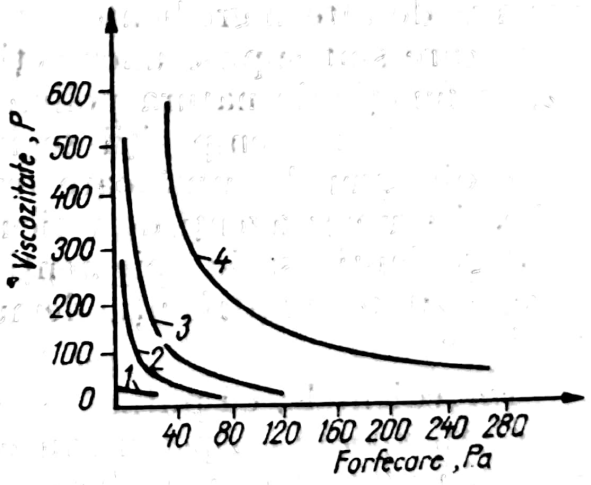


Fig. 13.32. Curbele de curgere ale unui latex stiren-butadienic (tip SKS-S-30) șarjat cu caolin, determinate cu viscozimetrul Rheotest-2 (rotor S2).
1, 2, 3, *4* — concentrația caolinului 0, 41, 48 și 58% greutate, respectiv conținutul fazei disperse 67, 72,5, 74 și 76% greutate.

Scanned with OKEN Scanner

latex stiren-butadienic şarjat cu diferite proporţii de caolin: chiar la conţinuturi totale de solide la care ar trebuie ca sistemul să-şi piardă fluiditatea (în jurul a 74%), sistemul latex-caolin continuă să prezinte o curgere aproape newtoniană. O astfel de „capacitate mărită" a fazei apoase a latexului, în comparaţie cu faza apoasă a suspensiei de caolin, este explicată [32] prin redistribuirea emulgatorului adsorbit şi prin adsorbţia mutuală a particulelor de latex şi caolin.

Din punctul de vedere al procesului fizico-chimic aplicat, procedeele de fabricare a produselor din latex pot fi grupate după modul de obţinere a coagulatului prin: uscare, coagulare ionică, coagulare termică. Aproape fiecare dintre acestea se poate aplica într-o diversitate de tehnologii: turnare, turnare-spumare, imersie, extrudere.

Agenţii de coagulare pot fi grupaţi în coagulanţi imediaţi (coagulanţi direcţi sau ionici), coagulanţi cu acţiune întîrziată şi coagulanţi prin sensibilizare termică. Priviţi în contextul discuţiei de faţă, acţiunea coagulanţilor întîrziaţi poate fi reprezentată la modul general prin influenţa asupra viscozităţii, aşa cum se arată în figura 13.33, *a*. În acelaşi context, acţiunea coagulanţilor prin sensibilizare termică este redată în figura 13.33, *b* şi se va observa că distincţia între cele două grupe este, în anumite limite, convenţională.

Obţinerea produselor prin *turnare* şi prin *turnare-spumare* implică aceleaşi fenomene fizico-chimice în compoziţia de latex dar atenţia acordată spumelor este justificată prin ponderea predominantă a acestora în industria prelucrătoare de latex iar pe de altă parte prin fazele tehnologice suplimentare implicate. Oricare din fabricaţiile de spume din latex presupune trei etape principale: (a) spumarea compoziţiei de latex (cu aer sau alt gaz); (b) gelifierea spumei introduse în matriţă; (c) vulcanizarea. În legătură cu aceasta este important să se înţeleagă

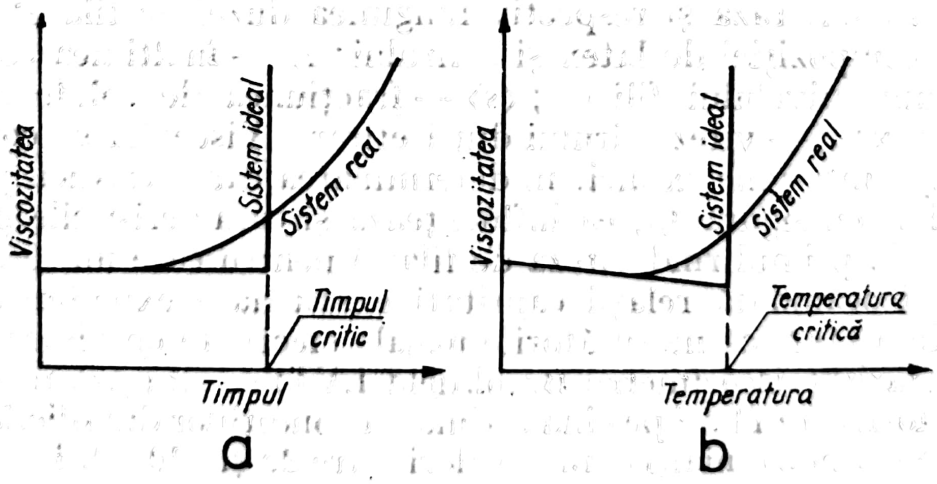


Fig. 13.33. Variaţia viscozităţii la gelifierea unei compoziţii de latex prin sistemul cu coagulant întîrziat (*a*) şi cu sensibilizator termic (*b*) (scheme).

Scanned with OKEN Scanner

că o compoziție de latex spumată este un sistem coloidal cu trei faze, cuprinzînd două faze disperse (una solidă constituită din polimer și ingredientele de prelucrare și una gazoasă) și o fază (apoasă) continuă. Reologia unor astfel de sisteme este de un grad superior de complexitate și, pînă în prezent, se pare că nu a făcut obiectul unor publicații în literatura de specialitate. În tehnologie este însă bine stabilit [5, cap. XI; 15, p. 23] că în fabricarea spumelor este importantă viscozitatea mică a latexurilor înalt concentrate, considerîndu-se că viscozitatea latexurilor destinate unor astfel de prelucrări nu trebuie să depășească 10—12 mPas (determinată cu aparatul Brookfield) la o concentrație pe cît posibil mai mare de polimer (cel puțin 60%).

Fabricarea produselor din latex prin *imersie* constă, în principiu, în imersarea unei forme adecvate în compoziția de latex, menținerea și scoaterea formei. Această operație poate fi singulară (monoimersie) sau repetată (multi-imersie) cu faze de uscare parțială sau completă intercalate și finalizată prin vulcanizare. Alte procedee de imersie folosesc gelifianți. În toate procedeele de imersie, concentrația compoziției, adaosurile de modificatori de viscozitate și viteza de scoatere a formei influențează grosimea filmului aderent la formă: tocmai aici intervine comportarea la curgere a compoziției de latex pentru care însă nu se cunosc date concrete în literatură.

Firele din latex de cauciuc se obțin obișnuit lăsînd compoziția de latex să curgă printr-un tub calibrat într-o baie de coagulant[1] [5, p. 817, 142]. Diametrul (D_f) al firului care se obține se poate calcula cu relația dată de James [143]:

$$D_f = 21{,}5 r_F^2 \cdot \rho_1 \left(\frac{H\langle s \rangle}{L_F \cdot \rho_2 \cdot v \cdot \eta^*} \right) \qquad (13.40)$$

unde r_F și l_F sînt raza și respectiv lungimea duzei de filare; ρ_1 și ρ_2 densitatea compoziției de latex și a firului; H — înălțimea coloanei de latex deasupra nivelului filierei; $\langle s \rangle$ — fracțiunea de solide a compoziției de latex; v — viteza firului după etirare. Viscozitatea compoziției de latex (η^*) intervine explicit în determinarea caracteristicii principale a firului dar, cu siguranță, ea influențează și caracteristicile procesului tehnologic (în primul rînd viteza de filare) pentru care nu se cunosc în literatură deocamdată relații cantitative sau date experimentale. S-a observat însă [142] că măsurătorile uzuale efectuate cu viscozimetre cu cilindru rotativ (viscozimetru Brookfield LVT) se situează în domeniul vitezei de forfecare 11 s^{-1} pe cînd estimarea condițiilor din filieră (aproximînd curgerea newtoniană) arată valori între 25 și 120 s^{-1}. Figura 13.34

[1] Se vorbește adesea de procedeul de extrudere a firului de latex, dar practic se aseamănă mult cu filarea umedă a firelor artificiale.

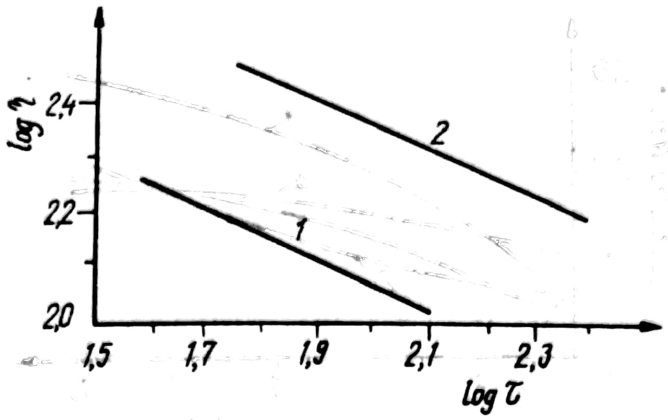


Fig. 13.34. Variația viscozității în funcție de viteza de forfecare pentru o compoziție pe bază de latex natural concentrat prin cremare:

1 — curgere capilară; *2* — viscozimetrul Ferranti VL.

(după [142]) permite compararea rezultatelor măsurătorilor de viscozitate efectuate cu un viscozimetru cu cilindri concentrici (viscozimetru Ferranti tip VL cu cilindru C) cu viscozitățile la curgerea prin capilar, în domeniul vitezelor de forfecare ce interesează. Se constată că, la curgerea prin capilar, viteza este mai mare decît permite să se prevadă ecuația Poiseuille și valorile de viscozitate determinate cu viscozimetrul cu cilindri concentrici. Această discrepanță se explică prin caracterul nenewtonian al curgerii compoziției de latex, cu precădere atunci cînd numai pe o mică grosime în imediata vecinătate a peretului capilarei fluidul este supus unei forfecări mult superioare valorii medii newtoniene în timp ce în zona centrală fluidul se deplasează ușor, printr-o „mișcare de piston" [144]. S-a sugerat [142] și posibilitatea ca discrepanța observată să se datoreze operației de etirare și coeziunii existente între firul fluid și firul coagulat la ieșirea din filieră dar, în domeniul vitezelor de filare de la 1,2 la 6,1 $m \cdot min^{-1}$, debitul de masă apare independent de viteza de filare la orice presiune aplicată asupra filierei. Neîndoielnic este însă că, pentru a putea prevedea vitezele de curgere în anumite condiții specifice industriale, măsurătorile cele mai informative vor fi cele efectuate cu viscozimetrul capilar.

Asemănător latexurilor ca atare (discutate în subcapitolul 13.3.9) compozițiile de latex își schimbă proprietățile de curgere în timp. Această afirmație este ilustrată și de datele din figura 13.35 unde se prezintă variația în timp a viscozității unor compoziții tipice pentru fabricarea de fire din latex natural (după [142]).

Scanned with OKEN Scanner

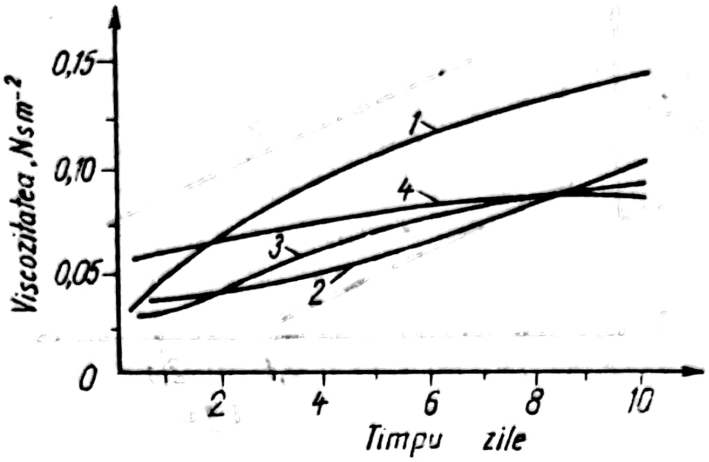


Fig. 13.35. Stabilitatea la depozitare a diferitelor compoziții de latex pentru fire (viscozimetru Ferranti VL, cilindrul C, viteza 1):

1 —compoziția de referință; *2*—latex concentrat prin centrifugare, stabilizat cu sistemul A; *3*—latex concentrat prin centrifugare, stabilizat cu sistemul B; *4* — latex concentrat prin cremare, stabilizat cu sistemul B.

13.5.4. ACOPERIREA SUPRAFEȚELOR

Folosirea compozițiilor pe bază de latex în acoperirea suprafețelor (din grupa vopselelor de emulsie) este stimulată de ușurința aplicării cu obținerea unor suprafețe netede, viteza mare de uscare și de dezvoltare a rezistenței la spălare, durabilitatea, posibilitatea realizării unei mari varietăți de culori în nuanțe intense și pastelate.

Principalele tipuri de polimeri aplicați în acest domeniu sînt: omopolimeri și copolimeri ai acetatului de vinil, copolimeri stirenbutadienici, polistiren. Vopselele pe bază de latex sînt compoziții complexe (incluzînd — în afară de polimer și mediul de dispersie — plastifianți, pigmenți, extenderi și umpluturi, coloranți, substanțe tensioactive, hidrocoloizi, inhibitori de coroziune, fungicide și bactericide, antispumanți, agenți pentru corectarea *p*H-ului etc.) care la uscare formează un film coerent și aderent la suport.

Comportarea reologică a latexului și a compoziției de latex prezintă importanță în tehnologia obținerii vopselelor de emulsie, dar, în mod deosebit, în aplicarea lor. În figura 13.36 se prezintă dependența coeficientului de viscozitate de viteza de forfecare: curba *1* este pentru cazul unui fluid newtonian, nesatisfăcător pentru că o astfel de vopsea va tinde să curgă de pe suprafețele verticale; curba *2* reprezintă un fluid a cărui viscozitate crește prea repede după pensulare pe cînd curba *3* redă compromisul optim între cele două extreme. Curbe de curgere

Scanned with OKEN Scanner

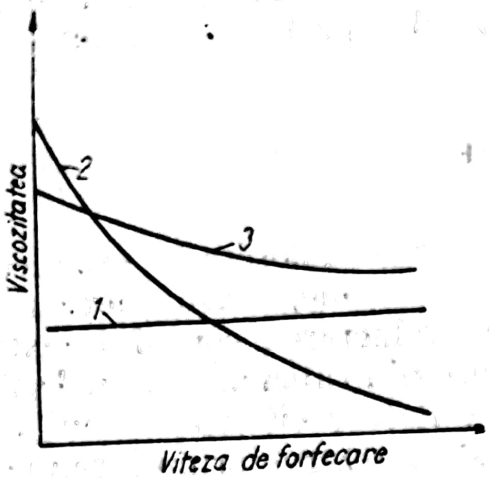


Fig. 13.36. Dependența viscozității de viteza de forfecare pentru o vopsea pe bază de latex (schemă):

1 — fluid newtonian; *2* — fluid a cărui viscozitate crește prea repede după pensulare; *3* — fluid cu comportare intermediară adecvat pentru operația de aplicare prin pensulare.

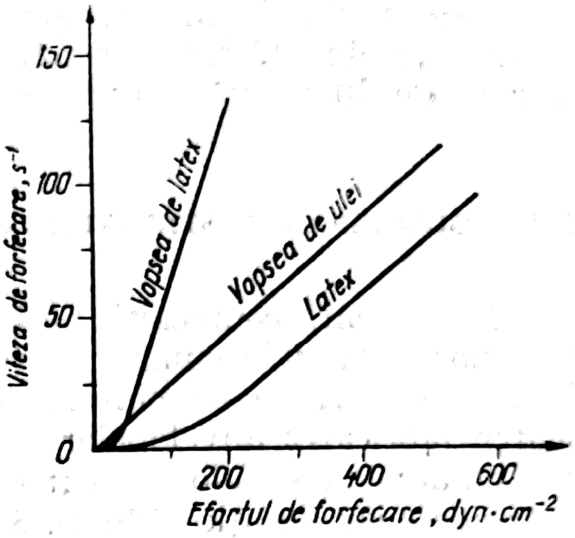


Fig. 13.37. Relația efort — viteză de forfecare pentru latex și vopsea pe bază de latex de acetat de polivinil.

tipice pentru latexul de acetat de polivinil și pentru o vopsea pe bază de latex al aceluiași polimer se prezintă în figura 13.37 (după [145]). Pentru comparație s-a reprezentat și curba de curgere a unei vopsele clasice de ulei și se observă că aceasta are o comportare aproape newtoniană pe cînd latexul, ca și vopseaua pe bază de latex, prezintă o comportare tixotropă evidentă, ceea ce este avantajos pentru tehnologia de aplicare, multe astfel de vopsele fiind descrise ca pseudoplastice.

Adezivi pe bază de latex. Compozițiile de adezivi pot conține proporții foarte diferite de latex, de la mici cantități pentru ameliorarea anumitor proprietăți pînă la cazul cînd se poate vorbi de un latex puțin modificat.

Practic în toate cazurile avem de a face cu compoziții pe bază de latex în care, în afara particulelor de polimer (adesea se folosesc copolimeri) și a mediului de dispersie, se găsesc de asemenea modificatori de adeziune (atît pentru performanțele adezive finale cît mai ales pentru ameliorarea adeziunii inițiale), plastifianți, agenți de reticulare, șarje, substanțe tensioactive, modificatori de viscozitate etc.

Prin funcțiunea și importanța lor, adezivii constituie o clasă distinctă de materiale dar aspectele reologice implicate în obținere și în aplicare pot fi considerate comune fie cu ale vopselelor pe bază de latex (sub aspectul comportării tixotrope la aplicarea prin pensulare sau raclare) fie cu ale sistemelor de impregnare a structurilor fibroase (atunci

Scanned with OKEN Scanner

cînd este vorba de adezivi aplicați pe hîrtie, textile etc.) ce se discută în subcapitolul 13.5.5. Din păcate trebuie să observăm și aici carența datelor de literatură privind reologia adezivilor pe bază de latex.

13.5.5. IMPREGNAREA STRUCTURILOR FIBROASE

În prezent, compoziții pe bază de latexuri se folosesc în producerea unor materiale cum ar fi țesături impermeabile, textile nețesute, diferite sorturi de înlocuitori de piele, în prelucrarea cordului textil pentru fabricarea anvelopelor și altor produse din cauciuc etc. În legătură cu aceasta se folosesc atît termenul de *îmbibare* cît și termenul de *impregnare* iar Voiuțki [146, p. 3] a propus să se rezerve primul termen numai pentru pătrunderea unui lichid oarecare în capilarele unui material poros păstrînd cel de al doilea termen pentru a desemna umplerea parțială a capilarelor corpului cu substanța care se poate afla în lichidul îmbibant, sub formă de soluție sau suspensie. Această propunere judicioasă va facilita exprimarea exactă dar în tehnologie se folosește încă nediscriminant termenul de impregnare și cu acest sens comun este folosit în prezentul subcapitol.

Structurile fibroase sînt aproximate cu o multitudine de vase capilare. După Washbourn [147], viteza creșterii nivelului lichidului într-o capilară cilindrică este dată de ecuația:

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{2\sigma\cos\hat{\theta}}{r_c} - \rho g h\right)\frac{r_c^2}{8\eta}h \qquad (13.41)$$

unde H este înălțimea de ridicare; t — timpul; σ — tensiunea superficială; $\hat{\theta}$ — unghiul limită de curgere format de meniscul lichidului cu peretele capilarei; g — accelerația gravitațională; ρ — densitatea lichidului; r_c — raza capilarei, η — viscozitatea lichidului. Se poate observa că avem de a face cu ecuația Poiseuille în care s-au introdus forțele tensiunii interfaciale. Dacă se neglijează acțiunea gravitației (ceea ce este admisibil în acest caz, gravitația fiind mult mai mică decît forța capilară), ecuația (13.37) poate fi scrisă mai simplu:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{2\sigma r_c\cos\hat{\theta}}{8\eta H}. \qquad (13.42)$$

Structurile reale nu prezintă capilare continue ci spații de dimensiuni capilare și de forme complexe și diverse, astfel că ecuația Washbourn, dedusă pentru curgere staționară în capilară cilindrică, redă

Scanned with OKEN Scanner

realitatea într-o formă prea drastic simplificată. Ea își păstrează utilitatea din punct de vedere calitativ, în contextul de față, pentru a arăta influența viscozității asupra ansamblului fenomenului.

Pe de altă parte, complexitatea latexurilor (prezența fazei disperse, a tensidelor, a electroliților, a coloizilor hidrofili) și interacțiunile cu materialul fibros (umectarea suprafeței, umflarea polimerului ce constituie fibra) fac ca investigațiile de interes pentru reologie să fie apreciate [146] ca fiind deosebit de dificile atît sub aspect experimental cît și interpretativ.

În intenția de a evalua influența proprietăților dispersiei asupra îmbibării, Voiukți și col. [19, 148] au studiat comportarea unor latexuri relativ diluate (10% cts) care, în consecință, nu prezentau viscozitate structurală. Capacitatea de îmbibare, determinată din retenție umedă și uscată, a indicat absența unei corelări între proprietatea de îmbibare și proprietăți cum ar fi viscozitatea și pH-ul. Așa, de exemplu, latexul cu cea mai mare viscozitate a realizat îmbibarea cea mai mare iar această constatare neașteptată a fost explicată de către autori [148] prin precizia insuficientă a determinărilor experimentale avînd în vedere că viscozitățile tuturor latexurilor studiate erau apropiate (toate în domeniul 1,19 ... 1,09 cP) și influența altor factori estompează în final efectul posibil al viscozității.

Tensiunea superficială a latexurilor (dependentă de gradul de saturare a suprafeței globulelor latexului cu emulgator și de excesul acestuia în faza apoasă) se situează pentru latexurile utilizate în impregnarea cordurilor în domeniul 35 ... 44 $dyn \cdot cm^{-1}$ pentru latexul SBR și latexul BR cu 2% comonomer acid acrilic iar pentru latexul vinilpiridinic se situează la 50 ... 60 $dyn \cdot cm^{-1}$ [149]. Viscozitatea latexului inițial (circa 50 cP în cazul latexurilor naturale și 10 ... 15 cP în cazul latexurilor sintetice) folosit pentru impregnarea cordului, nu are importanță practică [149] deoarece se utilizează diluat cu apă pînă la 10—20% cts și viscozitatea acestor sisteme, de regulă, se află în domeniul 2 ... 5 cP, ceea ce asigură condiții de impregnare corespunzătoare a cordului.

În industrie, pentru impregnarea cordurilor destinate realizării adeziunii la cauciuc, se folosesc de fapt compoziții pe bază de latex care conțin ca a doua componentă esențială o rășină rezorcin-formaldehidică hidrosolubilă sau alte componente pentru realizarea adeziunii care sînt susceptibile de a modifica sensibil proprietățile de curgere ale sistemului. Datele de literatură privind comportarea reologică a unor astfel de sisteme lipsesc practic, cercetătorii orientîndu-și atenția către performanțele finale ale îmbinării adezive. Informații mai numeroase (dar numai de o utilitate relativă) privesc pătrunderea dispersiei de impregnare în cablul de cord (așa cum se ilustrează în secțiunea din figura 13.38 după [150]), cunoscîndu-se că există o pătrundere optimă, suficient de

Scanned with OKEN Scanner

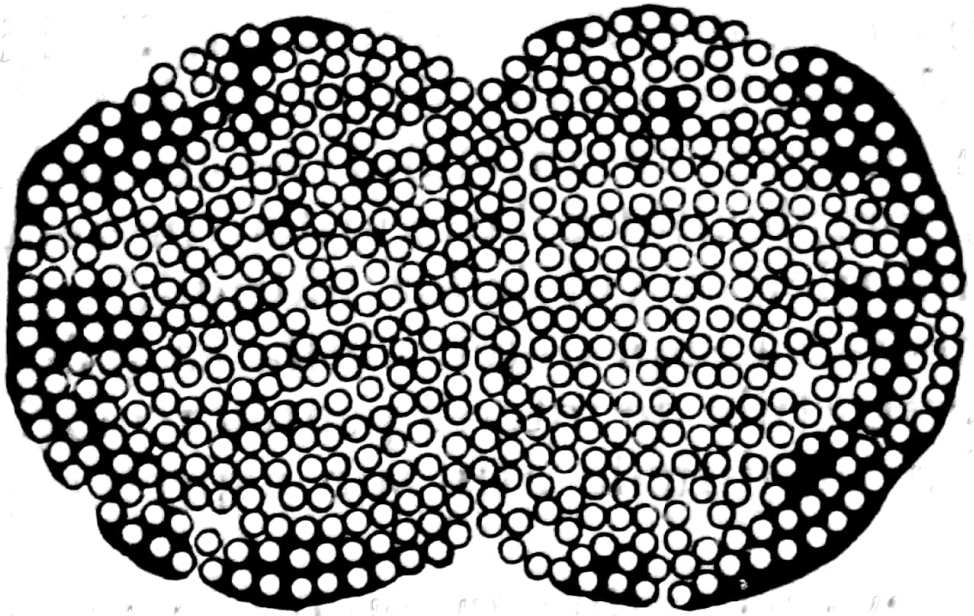


Fig. 13.38. Penetrația unei compoziții adezive pe bază de latex și rășină rezorcin-formaldehidică într-un cablu de acord.

adîncă pentru a asigura adeziunea, totuși nu prea profundă pentru a preîntîmpina alterarea altor proprietăți ale cablurilor.

În ceea ce privește reologia compozițiilor de latex în fabricarea textilelor nețesute, țesăturilor impermeabile, a înlocuitorilor de piele etc., în prezent nu sînt accesibile decît unele date de viscozitate a latexurilor (eventual și a compozițiilor de latexuri) în prospectele cu caracter tehnic-comercial.

Scanned with OKEN Scanner